

THÈSE

En vue de l'obtention du :

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université de Toulouse III - Paul Sabatier

Discipline ou spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement

par

Bastien PELLEGRIN

Ingénieur ISTIL EPU Lyon

***Analyse multi-échelle de la dégradation de membranes
d'ultrafiltration en polyethersulfone / poly(N-vinyl pyrrolidone) en
conditions d'usage***

Soutenue publiquement le **15 Novembre 2013** devant le jury composé de :

<i>Rapporteurs :</i>	Catherine FAUR	Professeur, Polytech / IEM, Montpellier
	Jean-Philippe CROUE	Professeur, KAUST, Arabie Saoudite
<i>Examineurs :</i>	Murielle RABILLER-BAUDRY	Professeur, Université de Rennes I
	Agnès RIVATON	Docteur, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand
	Eric DANTRAS	Maître de conférences HDR, CIRIMAT, Toulouse
<i>Directrice de thèse :</i>	Christel CAUSSERAND	Professeur, Université Toulouse III - Paul Sabatier
<i>Invitée :</i>	Emmanuelle GAUDICHET-MAURIN	Chef de projet, Veolia Environnement Recherche et Innovation, Maisons-Laffitte

Ecole doctorale : Mécanique, Energétique, Génie Civil et Procédés (**MEGEP**)

Unité de recherche : Laboratoire de Génie Chimique UMR n°5503, CNRS / INP / UPS, Toulouse

Avant-propos

Au terme de ces trois années de thèse, je souhaiterais adresser dans les quelques lignes qui suivent mes plus sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué à rendre cette expérience extraordinairement enrichissante.

Ces travaux se sont déroulés au Laboratoire de Génie Chimique (LGC) de Toulouse, au sein du département Génie des Interfaces et des Milieux Divisés (GIMD). En premier lieu, je souhaite donc remercier Beatrice Biscans et Patrice Bacchin, respectivement directrice et directeur-adjoint du laboratoire, pour leur accueil.

Je tiens également à remercier l'Agence Nationale de la Recherche (ANR), qui a financé le projet d'acronyme MEDUSE dans lequel s'inscrit ma thèse.

La direction de ces travaux a été assurée par Christel Causserand, à qui je voudrais exprimer toute ma gratitude. Sa disponibilité, sa rigueur scientifique ainsi que sa clairvoyance en toutes circonstances, m'ont permis d'avancer sereinement tout au long de ma thèse. Pour cela, ainsi que pour sa patience et sa gentillesse, je lui suis extrêmement reconnaissant.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à Catherine Faur, Jean-Philippe Croue et Eric Dantras pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie chaleureusement l'ensemble des membres du projet MEDUSE, avec qui la collaboration a été particulièrement fructueuse. Les échanges réguliers, en particulier avec Agnès Rivaton et Romain Prulho, ainsi qu'avec Emmanuelle Gaudichet-Maurin et Murielle Rabiller-Baudry, ont eu un réel impact sur l'orientation de ces travaux.

Au sein du laboratoire, Pierre Aimar, Jean-Christophe Remigy et Jean-Christophe Rouch m'ont été d'une aide précieuse. Merci à vous pour votre implication et vos points de vue éclairés. Merci également à Fernanda Mezzari et Elodie Léonard que j'ai eu le plaisir d'encadrer en stage et qui ont fourni un travail remarquable.

Je terminerai par adresser toute ma reconnaissance à ceux avec qui j'ai partagé mon quotidien, et sans qui ces trois années auraient été bien ternes. Aurélien, Thibaut, mais aussi Clélia, Elsa, Jean-Christophe, Sylvain, un grand merci. Bien entendu, la liste ne serait pas complète sans Coralie et toute ma famille, qui m'ont toujours aidé et apporté un soutien sans faille !

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------	----------

CHAPITRE I – FILTRATION MEMBRANAIRE ET VIEILLISSEMENT

I Techniques de séparation membranaires appliquées à la filtration de l'eau	5
I.1 Principe général de la filtration membranaire	5
I.2 Domaines de filtration membranaire	6
I.3 Modes de filtration	7
I.4 Géométries	8
I.5 Matériaux membranaires	9
I.6 Grandeurs caractéristiques des membranes poreuses	10
I.6.1 Densité de flux de perméation	10
I.6.2 Taux de rétention et seuil de coupure	11
I.7 Polarisation de concentration et colmatage	11
I.7.1 Polarisation de concentration	11
I.7.2 Colmatage	13
I.8 Nettoyage et désinfection	14
I.8.1 Lavages physiques	14
I.8.2 Lavages chimiques	15
I.8.3 Opérations de désinfection	17
I.8.4 L'hypochlorite de sodium	17
I.8.4.1 La chimie de l'hypochlorite de sodium	17
I.8.4.2 Mode d'action d'origine radicalaire	20
II Vieillissement de membranes polymères	22
II.1 Constat industriel	22
II.2 Vieillissement des polymères	22
II.2.1 Vieillissement physique des polymères	23
II.2.2 Vieillissement chimique des polymères	23
II.2.3 Endommagement mécanique des polymères	24
II.2.4 Vieillissement chimique sous contraintes	26
II.3 Vieillissement de membranes polymères en filtration	27
II.3.1 Spécificités liées au procédé de traitement de l'eau	27
II.3.2 Vieillissement chimique de membranes en milieu réactif	28
II.3.2.1 Les additifs	30
II.3.2.2 Les polymères structuraux	35
II.3.3 Vieillissement de membranes sous contraintes	41
III Conclusions	42
Liste des références bibliographiques	44

CHAPITRE II – METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I	Matériaux étudiés.....	51
I.1	Membranes Hydranautics®	51
I.2	Polymères modèles	52
II	Protocoles de vieillissement en laboratoire.....	52
II.1	Les différents agents chimiques	52
II.2	L'hypochlorite de sodium	53
II.3	Modes de contact	54
II.3.1	Immersion statiques	54
II.3.2	Immersion statiques sous contraintes mécaniques	54
II.3.3	Mise en contact sur pilote.....	55
II.4	Récapitulatif des conditions de vieillissement en laboratoire	57
III	Méthodes de caractérisation des membranes.....	58
III.1	Morphologie.....	58
III.2	Propriétés mécaniques.....	59
III.2.1	Essais de traction uniaxiale	59
III.2.2	Mesures de pression d'éclatement.....	59
III.3	Evaluation des performances en filtration.....	60
III.3.1	Perméabilité hydraulique.....	61
III.3.2	Rétention de molécules modèles	61
III.3.3	Mesures de pression d'apparition de la première bulle	62
III.3.4	Propension au colmatage.....	63
III.4	Caractère hydrophile / hydrophobe	64
III.5	Abrasion des membranes pour la réalisation d'analyses en profondeur	65
III.6	Compositions chimique et moléculaire des matériaux membranaires	65
III.6.1	Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR-IR).....	65
III.6.2	Spectroscopie des photoélectrons X (XPS).....	66
III.6.3	Chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	66
III.6.4	Microscopie à force atomique (AFM) mode VITA.....	67
IV	Méthodes de caractérisation des solutions et des bains de vieillissement	67
IV.1	Méthodes de détermination des concentrations.....	67
IV.1.1	Spectrophotométrie UV-Visible.....	67
IV.1.2	Mesure de carbone organique total (COT).....	69
IV.1.3	Chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	69
IV.2	Mise en évidence de radicaux libres en solution.....	71
IV.2.1	Ajout de 2-méthylpropan-2-ol (<i>tBuOH</i>).....	71
IV.2.2	Analyse de <i>NaOCl</i> par résonance paramagnétique électronique (EPR).....	71
IV	Conclusions	75
	Liste des références bibliographiques	76

CHAPITRE III – IDENTIFICATION DES MECANISMES ET DES MARQUEURS DE DEGRADATION

I	Caractérisation des membranes dans leur état initial	79
I.1	Morphologie.....	79
I.1.1	Section.....	79
I.1.2	Surfaces	80
I.2	Perméabilité à l'eau ultra-pure	82
I.3	Propriétés mécaniques.....	82
I.3.1	Essais de traction	82
I.3.2	Pression d'éclatement.....	83
I.4	Structure chimique	86
I.4.1	Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR-IR).....	86
I.4.2	Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)	88
II	Stabilité chimique des membranes.....	88
II.1	Immersion statique en solutions acides et alcalines	88
II.2	Immersion statique en solutions oxydantes: H_2O_2 et $NaOCl$	89
III	Immersion statiques dans des solutions de $NaOCl$.....	90
III.1	Dégradation des membranes fibres creuses	90
III.1.1	Propriétés mécaniques	90
III.1.2	Perméabilité à l'eau ultra-pure	92
III.1.3	Morphologie	94
III.1.4	Structure Chimique	95
III.1.4.1	Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR-IR)	95
III.1.4.2	Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)	97
III.1.5	Masse molaire des polymères constitutifs	98
III.1.5.1	Chromatographie d'exclusion stérique	99
III.1.5.2	AFM mode VITA	100
III.2	Dégradation de films polymères modèles ^(Prulho 2013)	101
III.3	Conclusion partielle	102
IV	Mise en évidence des espèces responsables de la dégradation	103
IV.1	Hypothèse de l'attaque radicalaire	103
IV.2	Ajout d'un inhibiteur radicalaire ($tBuOH$).....	104
IV.3	Dégradation thermo-oxydative ^(Prulho 2013)	105
IV.4	Identification d'espèces radicalaires dans $NaOCl$ par EPR	106
V	Corrélation entre modifications chimiques et propriétés macroscopiques	108
V.1	Perméabilité à l'eau pure et chimie de surface.....	108
V.2	Propriétés mécaniques et structure chimique	110
VI	Conclusions	113
	Liste des références bibliographiques	115

CHAPITRE IV – INTERACTIONS MOLECULES MODELES / MEMBRANE ET PERFORMANCES EN FILTRATION

I	Interactions membrane / BSA	119
I.1	Caractéristiques de la BSA	119
I.2	Adsorption de la BSA par contact.....	120
I.2.1	Cas des membranes neuves	121
I.2.2	Cas des membranes vieilles en laboratoire.....	121
I.3	Filtration de solutions de BSA	126
II	Rétention de polymères hydrosolubles modèles.....	129
II.1	Rayons hydrodynamiques	129
II.2	Filtration de PEG	130
II.2.1	Rétentions observées	130
II.2.2	Rétentions à la membrane	131
II.2.3	Variation de la perméabilité à l'eau pure.....	131
II.3	Filtration du Dextrane T 500.....	132
II.3.1	Rétentions observées	133
II.3.2	Rétentions à la membrane	135
II.3.3	Variation de la perméabilité à l'eau pure.....	136
II.4	Comparaison des R_m pour des traceurs différents	137
II.5	Conclusion partielle	137
III	Distributions de tailles de pores	138
III.1	Expression de la distribution de tailles de pores initiale	139
III.2	Scénarios d'évolution de la distribution de tailles de pores	140
IV	Conclusions	145
	Liste des références bibliographiques	146

CHAPITRE V – INFLUENCE DES PARAMETRES DE CONTACT ET REPRESENTATIVITE DU VIEILLISSEMENT EN LABORATOIRE

I	Dégradation chimique sous contrainte de traction longitudinale.....	149
I.1	Traitements appliqués aux membranes	149
I.2	Evolution des propriétés des membranes	150
I.2.1	Masse molaire moyenne de la PES	150
I.2.2	Allongement à la rupture	151
II	Dégradation chimique et application de différentiels de pression.....	152
II.1	Filtration et cycles filtration / rétro-lavage d'eau ultra-pure	153
II.1.1	Perméabilité à l'eau pure	153
II.1.2	Propriétés mécaniques	154
II.1.3	Chimie de surface	154
II.2	Filtration et cycles filtration / rétro-lavage d'hypochlorite de sodium	155
II.2.1	Perméabilité à l'eau pure	155
II.2.2	Propriétés mécaniques	156
II.2.3	Chimie de surface	157
III	Influence de la [CLT] sur l'avancement de la dégradation	158
III.1	Evolution des propriétés de la membrane pour différentes [CLT]	158
III.1.1	Perméabilité à l'eau pure	159
III.1.2	Propriétés mécaniques	159
III.1.3	Chimie de surface	160
III.2	Critères de dose et de dose modifiée	161
III.3	Cas d'une concentration extrême	164
III.4	Relations microstructure / propriétés macroscopiques, toutes conditions de trempage confondues	166
IV	Comparaison de la dégradation en laboratoire et du vieillissement sur site	169
IV.1	Historique des conditions de fonctionnement	169
IV.2	Autopsie des membranes et comparaison avec les vieillissements en laboratoire	170
IV.2.1	Structure et morphologie	170
IV.2.2	Perméabilité à l'eau pure	171
IV.2.3	Propriétés mécaniques	171
IV.2.4	Structure chimique	174
IV.2.5	Relation microstructure / propriétés mécaniques	175
V	Conclusions	176
	Liste des références bibliographiques	178

CONCLUSION GENERALE	179
NOMENCLATURE ET ABREVIATIONS	183
ANNEXES	187
COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES	191

Introduction générale

D'après le World Water Assessment Program (WWAP) – programme phare des Nations Unies pour l'eau, qui réunit l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et l'UNICEF – chaque être humain a besoin d'au minimum 20 à 50 litres d'eau propre chaque jour pour satisfaire ses besoins en termes de boisson, de cuisine et de nettoyage (WWAP 2012). Aujourd'hui, 894 millions de personnes n'ont pas accès à cette quantité minimale.

Toujours selon les chiffres du WWAP, deux millions de tonnes de détritiques issus de l'industrie, de l'agriculture et des eaux domestiques usées viennent souiller chaque jour les rivières et les lacs à travers le monde. L'OMS et l'UNICEF s'accordent également à dire qu'aujourd'hui encore, plus d'un milliard d'êtres humains sont réduits à consommer de l'eau potentiellement contaminée. La pollution des eaux a des conséquences alarmantes, la plus préoccupante étant la propagation de maladies (telles que le choléra, la typhoïde ou la dysenterie). On estime que 80 % des maladies prévalant dans les pays en développement seraient directement liées à un accès défaillant à l'eau potable et aux équipements sanitaires.

Dans le but de répondre à l'augmentation des volumes d'eau à traiter, à la sévérité croissante des normes, et à la pollution grandissante des réserves, d'importants efforts communs ont été consentis au niveau mondial. Au cours des dernières décennies, de nombreux programmes menés par des entreprises et des organisations internationales ont permis de catalyser l'innovation en termes de procédés de purification. C'est dans ce contexte que les opérations de séparation par membranes (osmose inverse OI, nanofiltration NF et ultrafiltration UF) font leur apparition comme procédés de potabilisation de l'eau à échelle industrielle au cours des années 80.

L'emploi d'une opération de séparation membranaire, et plus précisément l'ultrafiltration, seule ou combinée à d'autres opérations unitaires en prétraitement ou post-traitement, est aujourd'hui reconnue comme permettant la production d'une eau de qualité élevée et constante. D'autre part, la filtration membranaire constitue un procédé compact, relativement aisé à entretenir et peu énergivore.

Malgré ces précieux avantages, les procédés de filtration membranaires présentent une limitation importante due à l'accumulation de matière à la surface de la membrane : le colmatage. Pour toute opération de séparation membranaire, il apparaît inévitablement un phénomène de colmatage plus ou moins important au cours de la filtration. Ce colmatage engendre une limitation de la perméabilité, une modification de la sélectivité des transferts et, lorsqu'il est d'origine organique, un apport nutritif aux micro-organismes qui sont alors susceptibles de se développer dans les équipements. Le colmatage, inhérent au procédé de filtration membranaire, va donc inévitablement en réduire la fiabilité et la productivité.

Afin de remédier à ce phénomène, la mise en œuvre de rétro-lavages (inversion du flux) et de lavages chimiques réguliers est alors nécessaire. Les solutions de nettoyage / désinfection employées sont

choisies en fonction de leurs propriétés acido-basique, oxydante ou bactéricide. Il apparaît que le peroxyde d'hydrogène et surtout l'hypochlorite de sodium sont deux agents de nettoyage / désinfection largement utilisés dans l'industrie de la production d'eau potable.

Le point de départ de ce travail découle de l'expérience de différents acteurs du domaine de l'UF qui s'accordent à dire que l'on observe des variations des propriétés de filtration et des taux de rupture de membranes anormalement hauts au cours de leur utilisation sur site de production. De nombreux paramètres pourraient être la source de telles observations. Une hypothèse sérieusement envisagée pour expliquer ces défaillances est un phénomène de vieillissement des matériaux constitutifs des membranes. Ce vieillissement pourrait être induit par, d'une part, les différentiels de pressions et, d'autre part, les conditions chimiques agressives auxquels les membranes sont soumises lors de leur cycle de vie, plus particulièrement lors des cycles de nettoyage / désinfection.

Un certain nombre d'études rapportent d'ores et déjà l'instabilité de diverses membranes au regard de certains oxydants, en particulier lorsque celles-ci sont mises en contact avec des solutions d'hypochlorite de sodium. Bien évidemment, c'est la nature des matériaux dont les membranes sont constituées qui gouverne principalement leur dégradation. A titre d'exemple, il a été montré par Rouaix et al. (*Rouaix et al. 2004, 2005 & 2006*) que l'immersion dans une solution d'hypochlorite de sodium engendre un phénomène de rupture de chaînes polymères sur des membranes constituées de polysulfone (PSf), conduisant à une altération importante de leurs propriétés. Outre la nature du polymère structural, d'autres paramètres tels que la présence d'additifs et la structure poreuse de la membrane semblent également avoir une importance non négligeable. Plusieurs études (*Wienk et al. 1995, Qin et al. 2002 & 2005*) font état d'une forte réactivité de l'additif poly(N-vinyl pyrrolidone) (PVP) contenu dans différentes membranes lors de leur exposition à une solution d'hypochlorite, entraînant d'importantes modifications des performances de filtration. Cependant, de nombreuses questions restent ouvertes, en particulier sur la nature des mécanismes de dégradation, l'éventuelle influence de sollicitations mécaniques, ou encore, la représentativité des dégradations réalisées en laboratoire en comparaison à un vieillissement sur site.

C'est donc dans l'optique d'étudier et de comprendre l'ensemble des phénomènes pouvant mener à la dégradation de membranes en utilisation industrielle que le projet ANR Blanc d'acronyme MEDUSE (« approche Multi-Echelle de la Dégradation en conditions d'USagE de membranes polymères de filtration ») a vu le jour en 2009. Ce projet, porté par le Professeur Christel Causserand, rassemble autour de la même thématique Véolia Environnement, et trois laboratoires du CNRS :

- l'ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226)
- l'ICCF (Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, UMR 6296)
- le LGC (Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503)

Le projet ANR Blanc MEDUSE porte sur l'étude de 2 membranes commerciales de même formulation chimique et largement utilisées dans l'industrie du traitement du lait et de l'eau. Les objectifs principaux s'articulent comme suit :

- Comprendre les mécanismes de dégradation des polymères mis en jeu d'un point de vue moléculaire
- Développer des protocoles de dégradation en laboratoire représentatifs du vieillissement observé en fonctionnement sur site
- Identifier les marqueurs macroscopiques de dégradation en reliant leur évolution à celle des indicateurs moléculaires par une étude multi-échelle
- Proposer des recommandations, d'une part sur la formulation et la mise en œuvre des membranes et d'autre part, sur les paramètres de nettoyage des membranes, afin d'optimiser leur durée de vie.

Le travail présenté ici, qui incombe au LGC, consiste à étudier les phénomènes menant à la dégradation d'une fibre creuse d'ultrafiltration (UF) en polyéthersulfone (PES) et poly(N-vinyl pyrrolidone) (PVP) couramment utilisée sur les différents sites de production d'eau potable de Véolia Environnement. Nous avons pris le parti de nous focaliser sur l'analyse de l'évolution des propriétés chimiques et fonctionnelles des membranes induites par l'utilisation d'une solution de nettoyage / désinfection combinée à l'application de différentiels de pression. En parallèle à ce travail, une thèse a été menée au sein de l'ICCF à Clermont-Ferrand par Romain Prulho, se concentrant sur l'identification des mécanismes réactionnels à l'échelle moléculaire.

Une étude bibliographique fera l'objet du premier chapitre de ce manuscrit. Il rapportera les principes généraux de la filtration membranaire et plus spécifiquement du procédé d'UF puis l'état actuel des connaissances sur la dégradation de matériaux membranaires au contact de solutions oxydantes.

Le second chapitre sera consacré à la description des méthodes et techniques expérimentales. Il présentera les matériaux et les solutions utilisés ainsi que les protocoles de vieillissement mis en place. Il s'en suivra une description détaillée des méthodes de caractérisation employées lors de cette étude.

Les résultats s'articuleront ensuite selon trois chapitres distincts. Le premier s'attachera à identifier les mécanismes et les marqueurs de dégradation chimique, tant d'un point de vue moléculaire que macroscopique. Il mettra également en évidence les relations existant entre les évolutions de la structure chimique et les performances de la membrane.

La seconde partie des résultats rapportera une étude détaillée des évolutions des interactions entre différentes molécules modèles et la membrane au cours du vieillissement. Ces molécules modèles seront d'autre part utilisées en tant que traceurs afin d'évaluer l'impact du vieillissement sur la rétention membranaire.

Enfin, le dernier chapitre de résultats portera sur l'analyse de l'influence de l'application de contraintes hydrodynamiques sur l'avancement de la dégradation chimique des membranes. Il y sera également question de la représentativité des dégradations observées en laboratoire en comparaison à des vieillissements induits par une utilisation industrielle.

(*Qin et al. 2002*) J.J. Qin, F.S. Wong, Hypochlorite Treatment of Hydrophilic Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes for High Fluxes, *Desalination* 146 (2002) 307-309

(*Qin et al. 2005*) J.J. Qin, M.H. Oo, Y. Li, Development of High Flux Polyethersulfone Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes from a Low Critical Solution Temperature Dope via Hypochlorite Treatment, *J. of Memb. Sci.* 247 (2005) 137-142

(*Rouaix et al. 2004*) S. Rouaix, C. Causserand, P. Aimar, Study of hollow-fiber membrane ageing due to chemical cleanings, *Proceedings of the 9th World Filtration Congress*, New Orleans, USA, 2004

(*Rouaix 2005*) S. Rouaix, Caractérisation et Etude du Vieillissement d'une Membrane d'Ultrafiltration, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III (2005)

(*Rouaix et al. 2006*) S. Rouaix, C. Causserand, P. Aimar, Experimental Study of the Effects of Hypochlorite on PSU Membranes Properties, *J. of Memb. Sci.* 277 (2006) 137-147

(*Wienk et al. 1995*) I.M. Wienk, E.E.B. Meuleman, Z. Borneman, T. Boomgaard, C.A. Smolders, Chemical treatment of membranes of a polymer blend: Mechanism of the reaction of hypochlorite with poly(vinyl pyrrolidone), *J. of Polym. Sci.* 33 (1995) 49-54

(*WWAP 2012*) The 4th edition of the UN World Water Development Report (WWDR4) Section I, 23/04/2013, Available from: <http://unesdoc.unesco.org/images/0021/002156/215644e.pdf>

Chapitre I – Filtration Membranaire et Vieillessement

CHAPITRE I – FILTRATION MEMBRANAIRE ET VIEILLISSEMENT

I	Techniques de séparation membranaires appliquées à la filtration de l'eau	5
I.1	Principe général de la filtration membranaire	5
I.2	Domaines de filtration membranaire	6
I.3	Modes de filtration	7
I.4	Géométries	8
I.5	Matériaux membranaires	9
I.6	Grandeurs caractéristiques des membranes poreuses	10
I.6.1	Densité de flux de perméation	10
I.6.2	Taux de rétention et seuil de coupure	11
I.7	Polarisation de concentration et colmatage	11
I.8	Nettoyage et désinfection	14
I.8.1	Lavages physiques	14
I.8.2	Lavages chimiques	15
I.8.3	Opérations de désinfection	17
I.8.4	L'hypochlorite de sodium	17
I.8.4.1	La chimie de l'hypochlorite de sodium	17
I.8.4.2	Mode d'action d'origine radicalaire	20
II	Vieillissement de membranes polymères	22
II.1	Constat industriel	22
II.2	Vieillissement des polymères	22
II.2.1	Vieillissement physique des polymères	23
II.2.2	Vieillissement chimique des polymères	23
II.2.3	Endommagement mécanique des polymères	24
II.2.3.1	Fluage	24
II.2.3.2	Fatigue	25
II.2.4	Vieillissement chimique sous contraintes	26
II.3	Vieillissement de membranes polymères en filtration	27
II.3.1	Spécificités liées au procédé de traitement de l'eau	27
II.3.2	Vieillissement chimique de membranes en milieu réactif	28
II.3.2.1	Les additifs	30
II.3.2.1.1	La poly(N-vinyl pyrrolidone)	30
II.3.2.1.2	Les autres additifs	34
II.3.2.2	Les polymères structuraux	35
II.3.2.2.1	La polysulfone (PSf)	35
II.3.2.2.2	La polyethersulfone (PES)	38
II.3.3	Vieillissement de membranes sous contraintes	41
III	Conclusions	42
	Liste des références bibliographiques	44

I Techniques de séparation membranaires appliquées à la filtration de l'eau

I.1 Principe général de la filtration membranaire

La filtration membranaire est un procédé de séparation physique en phase liquide. Elle repose sur le principe de perméation à travers une membrane perméselective. Cette membrane perméselective, selon ses caractéristiques intrinsèques et son mode d'utilisation, constitue une barrière permettant (ou favorisant) certains transferts de matière et en limitant d'autres (figure I.1). Les forces motrices permettant la perméation à travers la membrane peuvent être la diffusion d'une des deux phases (transport actif) mais également des différentiels de pressions, de concentrations, ou de potentiels électriques (transport passif).

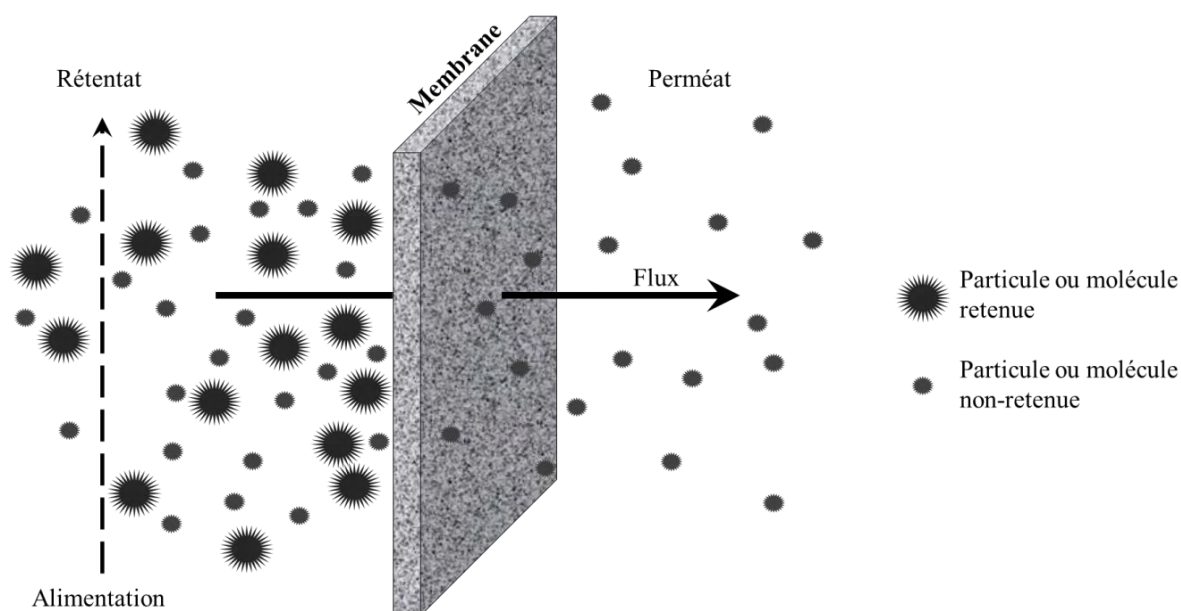


Figure I.1 – Schéma explicatif du principe de filtration membranaire (en mode tangential)

En fonction de la taille de ses pores, la membrane de filtration constitue une barrière physique absolue pour des molécules ou particules de taille supérieure à un certain seuil. C'est l'avantage principal que présente la filtration membranaire en comparaison aux traitements conventionnels. En effet, ceux-ci consistent en une filtration sur média granulaire (sable et/ou charbon actif), qui ne constitue pas un filtre absolu. Contrairement à la filtration membranaire, la qualité de l'eau filtrée par procédé traditionnel dépend grandement de l'eau brute traitée.

A l'issue d'une opération de filtration membranaire, deux phases sont obtenues : le rétentat (ou concentrât) dans lequel se concentrent les molécules et/ou particules retenues par la membrane et le perméat, exempt des molécules et/ou particules retenues.

I.2 Domaines de filtration membranaire

Les performances de filtration des procédés membranaires utilisant la pression comme force agissante sont évaluées par les notions de productivité (perméabilité) et d'efficacité (sélectivité).

Il est d'usage de séparer les membranes en différentes catégories selon leurs capacités de rétention, on définira ainsi des domaines de filtration. Les principaux domaines de filtration en fonction de la taille moyenne de pores des membranes, ainsi que la correspondance avec les molécules et particules retenues sont représentés sur la figure I.2. Pour comparaison, le domaine couvert par la filtration conventionnelle est également reporté.

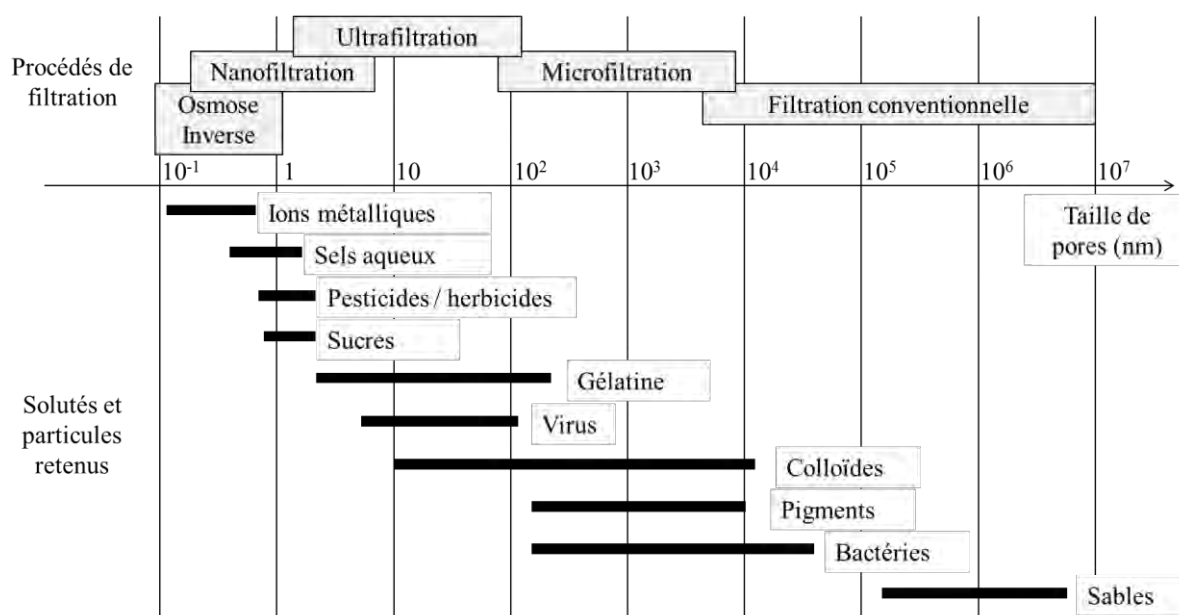


Figure I.2 – Positionnement des procédés de filtration en fonction du diamètre de pores (Remigy *et al.* 2007, Aïmar *et al.*¹ 2010)

Selon les propriétés des membranes, on distingue donc les domaines suivants (Aïmar *et al.*¹ 2010):

- L'Osmose Inverse (OI). Dans ce domaine, on utilise des membranes denses (sans porosité apparente) qui permettent de retenir la quasi-totalité des solutés, y compris les sels et ions métalliques. L'application principale de l'OI est le dessalement de l'eau de mer ainsi que la production d'eau ultra-pure.
- La NanoFiltration (NF). Ce domaine de filtration permet de retenir des sels ionisés multivalents et des composés organiques non-ionisés, de masses molaires supérieures à environ 300 g mol⁻¹. Il est généralement considéré que les membranes de NF retiennent des composés de taille minimale allant de 0.5 nm à 8 nm. L'application principale de la NF est la déminéralisation sélective (adoucissement) de l'eau.

- L'UltraFiltration (UF). Les membranes d'UF présentent des diamètres de pores compris entre 2 nm et 100 nm. L'UF permet la rétention de molécules de masses molaires élevées telles que des polymères, protéines ou colloïdes.
- La MicroFiltration (MF). Les membranes de MF permettent l'élimination de particules en suspension (séparation solide / liquide) de rayon hydrodynamique minimal compris entre 75 nm et 10 μm .

Dans le domaine de la filtration conventionnelle (ou particulaire), les filtres permettent la rétention de macro-particules ayant une taille supérieure à 10 μm . Ils sont généralement utilisés en prétraitement, en amont de membranes plus performantes.

Il convient de noter que les limites entre les différents domaines ne sont pas définies précisément et ne sont données qu'à titre indicatif. Il apparaît, par exemple, une zone de recouvrement entre NF et UF, on parlera alors indifféremment de haute NF ou de basse UF.

I.3 Modes de filtration

Une opération de filtration membranaire peut être mise en œuvre selon 2 configurations différentes : en mode frontal (dead-end filtration) ou tangentiel (cross-flow filtration).

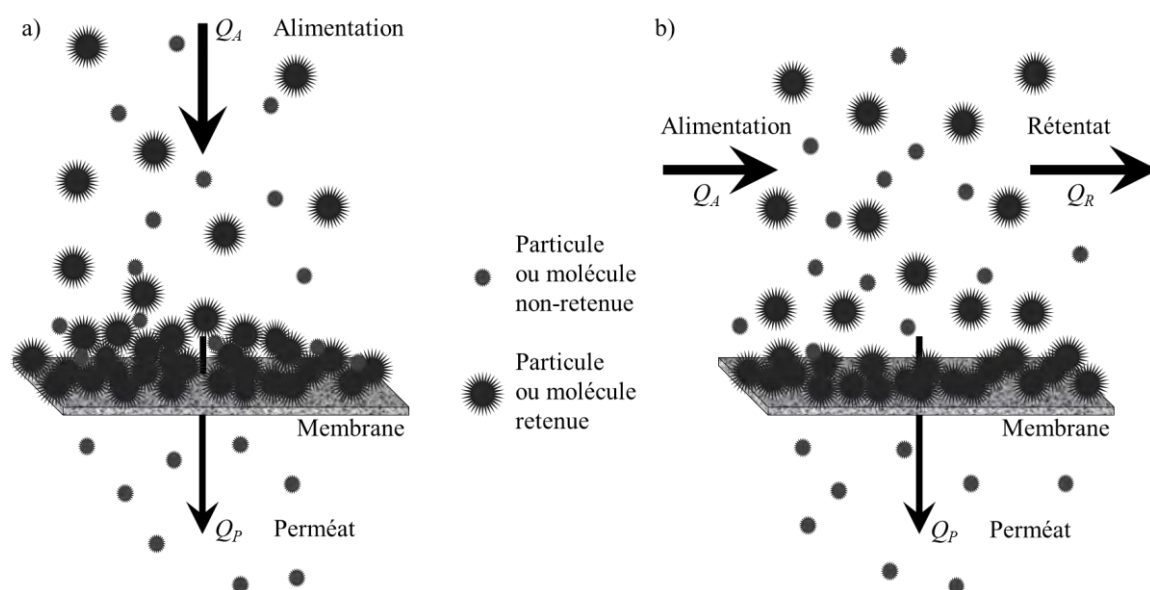


Figure I.3 – Filtration en mode frontal (a) et tangentiel (b)

Dans le cas d'une filtration en mode frontal, le fluide à filtrer circule perpendiculairement à la membrane. Il en découle un débit de concentrât Q_R nul (figure I.3a). Ce mode de fonctionnement induit une accumulation importante de matière à la surface de la membrane au cours de son utilisation, ce qui en réduit progressivement la perméabilité. Afin de limiter ce phénomène, la filtration en mode tangentiel consiste à imposer au fluide à filtrer une circulation parallèle à la surface de la membrane

(figure I.3b). Cette configuration permet d'obtenir dans une certaine gamme de débits, des contraintes de cisaillement constantes à la surface de la membrane, et donc de limiter le colmatage.

I.4 Géométries

Les membranes de filtration se présentent sous différentes géométries. Il est possible de distinguer deux catégories principales : les membranes planes et les membranes à géométrie tubulaire. Les membranes planes, comme leur nom l'indique, se présentent sous la forme de films plans. Les membranes tubulaires se présentent sous forme de tubes de diamètres internes et externes variables. Les membranes tubulaires organiques présentant un diamètre externe de l'ordre du millimètre sont couramment désignées par le terme de fibres creuses (figure I.4b). Au sein de ces deux catégories, il convient également de différencier les structures symétriques, asymétriques et composites (*Remigy et al. 2007*).

Les membranes de structure symétrique présentent une porosité uniforme sur la totalité de leur épaisseur. Les membranes de structure asymétrique auront une porosité variable dans leur épaisseur. Celles-ci révèlent deux parties distinctes : la (ou les) peau(x) très fine(s) et la sous-couche poreuse, beaucoup plus épaisse. Les propriétés de perméabilité et sélectivité sont principalement régies par la peau et les propriétés mécaniques de la membrane sont majoritairement conférées par la sous-couche poreuse. Dans le cas des fibres creuses asymétriques, plusieurs cas sont donc envisageables : la membrane pourra présenter une ou deux peaux, à sa périphérie intérieure ou extérieure. On pourra donc distinguer les fibres creuses à double peau, à peau interne et à peau externe.

Une membrane est dite composite lorsque celle-ci est composée d'un assemblage de plusieurs couches de compositions chimiques différentes. On distinguera alors la couche active, de faible épaisseur et dont la porosité définira la sélectivité de la membrane et les couches de support, de porosité plus importante et garantissant la tenue mécanique de la membrane (figure I.4a).

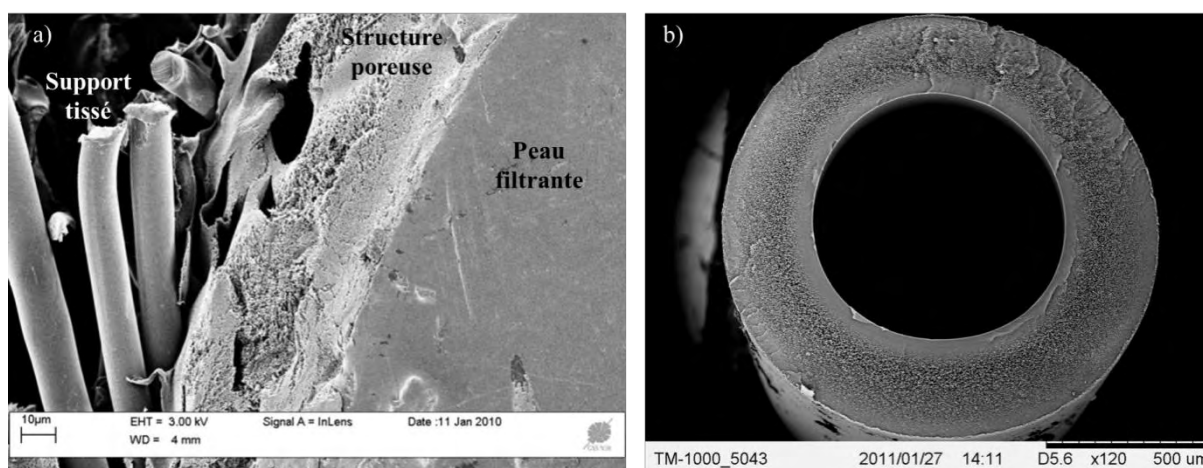


Figure I.4 – Membrane plane composite (a), fibre creuse asymétrique (b)

Lors de leur exploitation ces différentes membranes sont assemblées sous forme de modules regroupant généralement un assez grand nombre de membranes. Dans le cas des fibres creuses, ces modules peuvent être constitués de plusieurs milliers de fibres (*Remigy et al. 2007*). Celles-ci sont rassemblées en parallèle dans un carter (figure I.5). Le maintien et l'étanchéité de l'assemblage sont assurés le plus fréquemment par un collage à l'aide d'une résine époxyde : l'empotage.

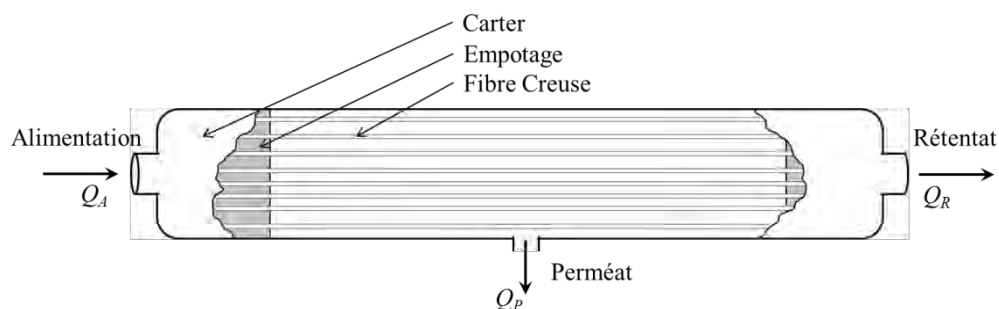


Figure I.5 – Schéma d'un module de fibres creuses en filtration tangentielle interne / externe

Le principal avantage des fibres creuses est la compacité offerte par cette géométrie. En effet, à encombrement égal, les fibres creuses offrent une surface de filtration largement supérieure à des membranes de géométrie plane. De ce fait, notamment dans le cadre de la potabilisation de l'eau, les fibres creuses sont de plus en plus largement utilisées.

I.5 Matériaux membranaires

Un large spectre de matériaux organiques et inorganiques est utilisé pour la fabrication de membranes. De nombreux matériaux minéraux, et notamment les céramiques, sont communément employés en tant que matériaux membranaires. Ces membranes minérales présentent certains avantages, en particulier une grande résistance thermique, chimique et mécanique, mais leur mise en œuvre est coûteuse et complexe. D'autre part, ces membranes ne peuvent pas encore être réalisées industriellement sous la forme de fibres creuses. Les membranes organiques, quant à elles, peuvent être mises en œuvre beaucoup plus aisément et à moindre coût, à partir d'une large variété de polymères synthétiques ou naturels, réticulés ou non. C'est pour cette raison que les membranes organiques représentent aujourd'hui plus de 80 % des systèmes utilisés dans le domaine de la filtration membranaire (*Remigy et al. 2007*). On peut citer l'acétate de cellulose (AC), les polyamides, polyimides ou polyetherimides (PA, PI, PEI), la polysulfone (PSf), la polyethersulfone (PES) et les polymères fluorés (PVDF) comme étant les polymères les plus couramment utilisés. La table I.1 présente leurs principales propriétés. A cette liste s'ajoutent bien d'autres matériaux polymères, parmi lesquels les dérivés acryliques (polyacide acrylique et polyacrylonitrile (PAN)) occupent une place importante. Ces matériaux acryliques présentent des avantages certains dans le domaine de la MF et de l'UF, tels qu'une bonne stabilité thermique et chimique et la possibilité d'un stockage à sec.

Cependant, leur utilisation pour des membranes autosupportées est difficilement envisageable du fait de leur pauvre résistance mécanique.

Table I.1 – Propriétés des principaux matériaux membranaires organiques (*Maurel 1988, Remigy et al. 2007, Zeman et al. 1996*)

	AC	PA / PI	PSf / PES	Polymères Fluorés
Domaine d'utilisation	OI, NF, UF, MF	OI, NF, UF, MF	UF, MF	Haute UF, MF
Perméabilité	++	--	-	--
Mise en œuvre	++	=	=	=
Prix	++	=	=	=
Résistance thermique	-- (35°C)	+ (70°C)	++ (> 80°C)	++ (> 80°C)
Résistance chimique	--	-	+	++
Résistance au chlore	--	--	++	++
Gamme de pH	-- (3,5 - 7)	= (2 - 12)	+ (1 - 13)	+ (1 - 12)
Sensibilité au Colmatage	++	--	--	=

-- : Très mauvais, - : Mauvais, = : Moyen, + : Bon, ++ : Très bon

Il est important de noter que, lors du procédé de fabrication de membranes organiques (*i.e.* l'inversion de phase), des additifs sont souvent ajoutés à la formulation. On peut citer, parmi les plus répandus, la poly(N-vinyl pyrrolidone) (PVP), la poly(vinyl-méthyl-ether) (PVME) ou encore les glycols ou oxydes de polyéthylènes (PEG / PEO) ainsi qu'une large gamme de copolymères à blocs amphiphiles (Pluronic[®], Tetronic[®],...). Ces additifs sont couramment utilisés afin d'optimiser les performances des membranes, ils ont notamment des fonctions d'agents porogènes et hydrophilisants (*Lafreniere et al. 1987, Mark 2003, Wang et al. 2005, Idris et al. 2007, Zhao et al. 2008*).

I.6 Grandeurs caractéristiques des membranes poreuses

I.6.1 Densité de flux de perméation

Dans le cas où la force agissante utilisée dans le procédé de filtration membranaire est la pression, il convient de définir la pression transmembranaire PTM qui est caractérisée par la moyenne des pressions à l'alimentation (pression d'entrée, P_E) et au rétentat (pression de sortie, P_S), à laquelle est soustraite la pression au perméat P_P (en UF, P_P est généralement égale à la pression atmosphérique) :

$$PTM = \frac{P_E + P_S}{2} - P_P \quad \text{Eq.I.1}$$

Lors de la filtration d'un solvant pur, la densité de flux de perméation J varie en fonction de la PTM appliquée et est exprimée selon la loi de Darcy de la manière suivante :

$$J = \frac{Q_P}{S} = \frac{L_P}{\mu_T} PTM \quad \text{Eq.I.2}$$

Avec :

- Q_P le débit de perméat (en $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
- S l'aire membranaire (en m^2)
- L_P le coefficient de perméation (en m)
- μ_T la viscosité dynamique du solvant à la température T (en Pa s)

I.6.2 Taux de rétention et seuil de coupure

L'efficacité du procédé de filtration est caractérisée par sa sélectivité. La sélectivité d'une membrane face à une espèce est définie de façon générale par son taux de rétention R (ou taux de rejet) :

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_0} \quad \text{Eq.I.3}$$

Avec :

- C_0 la concentration de l'espèce en solution avant perméation à travers la membrane
- C_P la concentration de l'espèce dans le perméat

En ultrafiltration, il convient également de définir le seuil de coupure (Molecular Weight Cut-Off, *MWCO*), correspondant à la masse molaire M minimale (en g mol^{-1}) d'un soluté pour laquelle est observé un taux de rétention de 90 %.

I.7 Polarisation de concentration et colmatage

En fonctionnement, l'accumulation de matière en surface de la membrane ou en profondeur est l'inconvénient majeur du procédé de filtration membranaire. Cette accumulation est imputable à des phénomènes de polarisation de concentration et de colmatage (*Aimar et al.*² 2010). Ces phénomènes provoquent une baisse significative de la productivité d'une membrane. A pression constante, la perméabilité de la membrane diminue. Ou, en d'autres termes, pour conserver une densité de flux de perméation constante, la pression appliquée doit être plus importante.

I.7.1 Polarisation de concentration

La polarisation de concentration fait référence à l'accumulation de matière (espèces retenues ou partiellement retenues) sous forme solubilisée ou dispersée en surface de la membrane sous l'effet de la pression appliquée (Figure I.6).

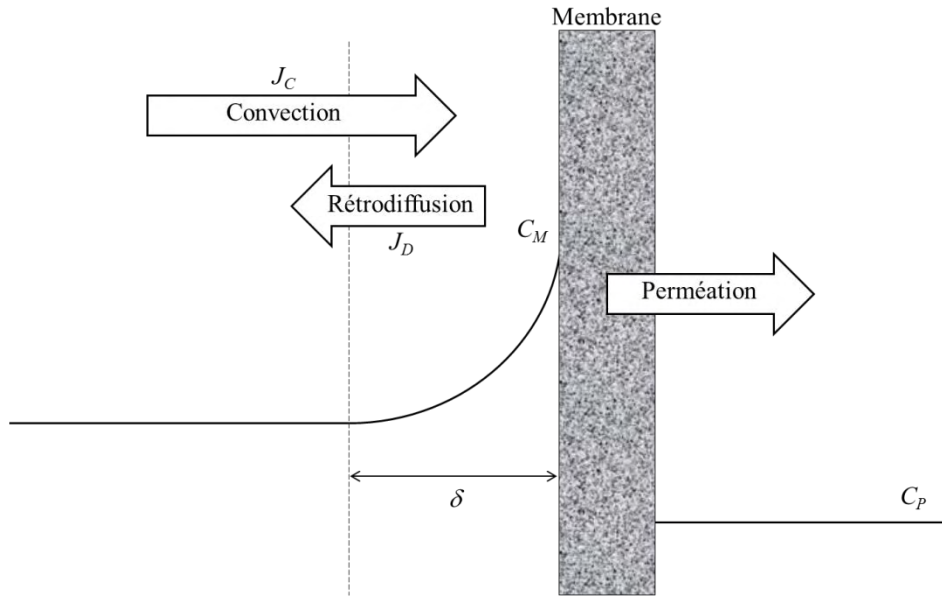


Figure I.6 – Représentation schématique de la polarisation de concentration

Le débit de perméation induit un phénomène de convection qui entraîne la solution vers la surface de la membrane, créant ainsi une densité de flux J_C . Les espèces retenues ou partiellement retenues s'accumulent alors à l'interface de la membrane et de la solution, entraînant une augmentation de concentration dans une zone que l'on nommera couche limite, d'épaisseur δ . Cette augmentation de concentration localisée engendre un flux de diffusion de soluté J_D , antagoniste à J_C , pour tendre vers l'équilibre des concentrations. En régime stationnaire ($J_C = J_D$), l'influence de ce phénomène réversible sur la densité de flux de perméation J_{stat} peut être simplement représentée par la théorie du film en intégrant l'équation de continuité sur l'épaisseur de la couche limite :

$$J_{Stat} = \frac{D}{\delta} \ln \frac{C_M - C_P}{C_0 - C_P} \quad \text{Eq.I.4}$$

Avec :

- C_0 , C_M et C_P les concentrations de soluté dans la solution, à la membrane et dans le perméat
- D le coefficient de diffusion du soluté dans la couche limite (en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
- δ l'épaisseur de la couche limite (en m)

Le rapport $k_{BL} = \frac{D}{\delta}$ représente le coefficient de transfert de matière du soluté dans la couche limite. Ce coefficient est à la fois fonction des propriétés géométriques et hydrodynamiques du système et des propriétés physico-chimiques de la solution filtrée (Scott 1995). Pour un flux de perméation donné, plus le coefficient k_{BL} est élevé, plus le phénomène de polarisation de concentration est faible.

En UF, pour des conditions favorisant la polarisation de concentration, il est possible pour la concentration du soluté à la membrane C_M d'atteindre la concentration de gel C_G . Ce phénomène entraîne alors la formation d'un gel à la surface de la membrane, qui opposera une résistance

supplémentaire au passage du flux de perméation. On parle alors de polarisation de concentration secondaire.

I.7.2 Colmatage

On parle de colmatage lorsqu'il y a accumulation de matière au niveau de l'interface de filtration. Ce colmatage peut être d'origine chimique (adsorption), physique (formation de gel, précipitation, dépôt de surface, blocage de pores), ou biologique (prolifération bactérienne) (*Gao et al. 2011*). La couche de colmatage formée à la surface de membranes induit une résistance au flux supplémentaire, les membranes colmatées voient donc leur flux de perméation diminuer avec le temps.

Bien que, dans la bibliographie, les auteurs ne s'accordent pas toujours sur la notion de réversibilité des phénomènes, il peut néanmoins être pertinent de définir deux types de colmatage :

- Le colmatage superficiel (formation de gâteau), qui se produit à l'extrême surface de la membrane et que l'on pourra dans la plupart des cas éliminer par différents traitements mécaniques et chimiques (phénomène majoritairement réversible)
- Le colmatage en profondeur, qui se produit au sein même des pores de la membrane et qui en altèrera plus durablement, voire définitivement, perméabilité et sélectivité (phénomène généralement irréversible)

Les composés à l'origine du colmatage peuvent être de diverses natures :

- Matières organiques (protéines, pectines, différents polymères et gels,...)
- Oxydes et hydroxydes (dioxyde de silicium, hydroxyde de fer,...)
- Sels minéraux (carbonate de calcium, sulfate de magnésium,...)
- Films biologiques provenant du développement bactérien (biofilms)

De nombreux paramètres influencent la propension d'une membrane au colmatage. La physico-chimie de l'eau à traiter (pH, force ionique) mais surtout la taille, la concentration et la nature des molécules et particules qu'elle contient jouent un rôle majeur (*Jones et al. 2001*). D'autre part, des paramètres propres à la membrane influencent de façon importante le taux de colmatage. On peut citer en particulier la rugosité, la porosité, l'hydrophilie et la présence de charges en surface des membranes comme ayant un effet significatif sur le colmatage (*Mousa et al. 2007*). Enfin, les paramètres opératoires tels que la pression transmembranaire, la vitesse tangentielle et la température impacteront également de façon non-négligeable les phénomènes de colmatage.

Il existe plusieurs stratégies afin de pallier à cet inconvénient majeur, à commencer par un travail sur la conception et le développement de membranes et le choix de conditions opératoires spécifiquement adaptées aux caractéristiques du fluide à traiter (compromis membrane / fluide). Un grand nombre de travaux portent notamment sur diverses modifications de surface et sur le contrôle de la distribution de

tailles de pores de membranes de filtration afin de limiter l'impact du colmatage (*Nabe et al. 1997, Kouti et al. 2002, Marchese et al. 2003, Susanto et al. 2008, Yi et al. 2010, Zou et al. 2011*). Dans ce but, il est également possible de réaliser des prétraitements classiques (coagulation, floculation et sédimentation par exemple) afin de se débarrasser des entités les plus colmatantes.

I.8 Nettoyage et désinfection

Malgré les efforts mis en œuvre en vue de limiter l'impact du colmatage, il est impossible de l'éviter totalement lors des opérations de filtration. Des moyens de lutte en ligne doivent donc être mis en place. Les principales opérations de prévention du colmatage et de décolmatage effectuées sur site de production peuvent être séparées en deux catégories : les lavages physiques et les traitements chimiques (*Maurel 1988*).

I.8.1 Lavages physiques

Les lavages physiques font référence à l'ensemble des dispositifs de nettoyage reposant sur une action hydraulique, mécanique ou électrique (*Scott 1995*). Les dernières décennies ont vu l'émergence de techniques basées notamment sur l'utilisation d'un courant électrique (*Ahmad et al. 2002, Tarazaga et al. 2006*) (particulièrement efficace pour des espèces colmatantes ayant une densité de charge surfacique proche de celle de la membrane) ainsi que d'ultrasons (*Chai et al. 1999, Kobayashi et al. 2003, Cai et al. 2009*), ou encore d'air sous pression (*De Souza et al. 2013*). Cependant, les lavages hydrauliques, *i.e.* les rétro-lavages, restent de loin les plus répandus. Ce sont des procédures périodiques qui consistent à inverser le sens du flux de perméation. Pour cela, une pression (égale ou légèrement supérieure à la PTM appliquée lors du procédé de filtration) est imposée dans le circuit du perméat, induisant le transfert d'un volume contrôlé de perméat vers le rétentat. Généralement, ce volume contrôlé est ensuite évacué du circuit de filtration. Sous l'action de ce flux dans le sens inverse à la filtration, une partie du dépôt peut être désolidarisée de la surface de la membrane. Cette opération d'une durée de quelques dizaines de secondes est répétée de façon périodique à des intervalles allant typiquement de 15 minutes à quelques heures dans le domaine de la production d'eau potable. L'efficacité des rétro-lavages dépend beaucoup du type de dépôt et des interactions dépôt / membrane, mais également de la fréquence et de l'amplitude des contre-pressions imposées.

Du fait de l'élimination partielle du dépôt après chaque rétro-lavage (élimination du colmatage hydrauliquement réversible), la productivité (perméabilité) de la membrane, qui avait diminuée progressivement avec la formation du dépôt, retrouve un niveau proche de son état initial comme représenté de façon schématique sur la figure I.7. Cependant, dans la plupart des cas, on constate un colmatage progressif sur lequel les rétro-lavages n'ont pas d'effet (on parle alors de colmatage hydrauliquement irréversible). A partir d'un certain seuil, et afin d'assurer un fonctionnement suivant les performances nominales de l'installation, un nettoyage chimique est alors nécessaire.

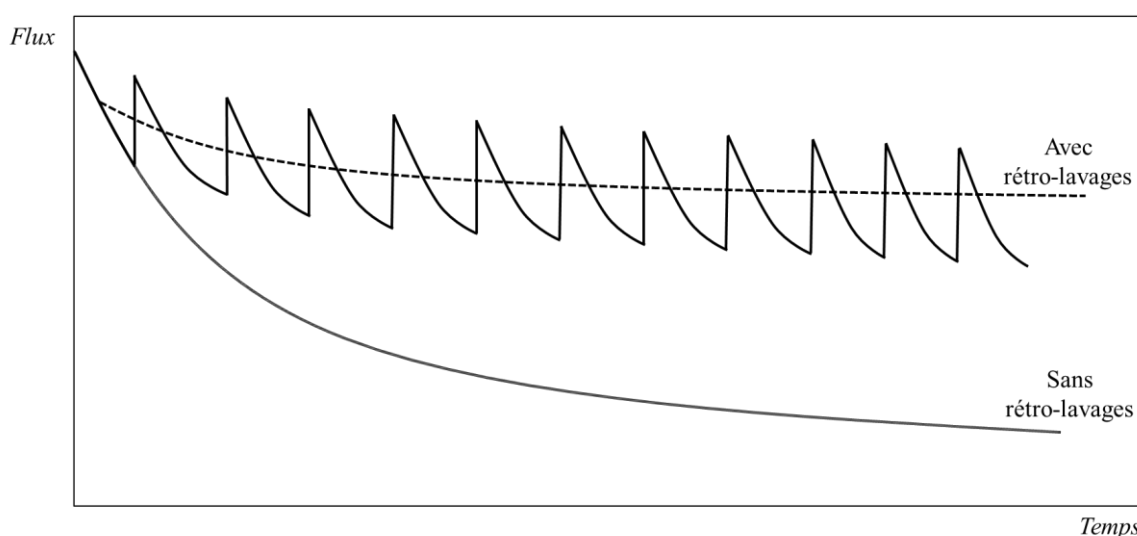


Figure I.7 – Représentation schématique de l'impact de rétro-lavages sur le flux de perméation

Il est important de noter que, dans le cas de la potabilisation de l'eau, une opération de désinfection est généralement couplée à ces rétro-lavages. En effet, un agent désinfectant est souvent ajouté au volume de perméat circulant vers le rétentat afin d'endiguer un éventuel développement bactérien et ainsi ralentir la formation de biofilms. L'agent bactéricide le plus communément utilisé est l'hypochlorite de sodium ($NaOCl$), dans des gammes de concentrations allant de 5 ppm à 20 ppm.

I.8.2 Lavages chimiques

Les lavages chimiques ont lieu de façon beaucoup plus ponctuelle (périodicité à l'échelle du mois), ils sont effectués en mettant les membranes en contact avec une solution ou une série de solutions nettoyantes, généralement à faible PTM, avec une vitesse de circulation élevée (*Scott 1995*).

De façon générale, les lavages chimiques sont efficaces mais ils nécessitent un arrêt de fonctionnement des installations, un rinçage abondant des systèmes ainsi que le traitement des eaux de rinçages et peuvent potentiellement induire la détérioration progressive des membranes. La périodicité de ces lavages doit donc être contrôlée et optimisée. Dans le cas de la potabilisation de l'eau, selon les procédures de l'installation, la décision de réaliser un lavage chimique peut intervenir (i) si une valeur maximale de perte de charge au sein du module est atteinte, (ii) si la valeur du flux de perméation atteint une valeur minimale limite, ou (iii) à intervalles de temps réguliers, dans le cadre d'un programme de nettoyage systématique. Dans tous les cas, la procédure de lavage chimique permet d'éliminer une partie du colmatage hydrauliquement irréversible sur laquelle de simples rétro-lavages n'ont pas d'effet comme l'illustre la figure I.8. Cependant, les lavages chimiques ne permettent pas toujours de récupérer intégralement le flux de perméation initial, la fraction de colmatage responsable de cette différence est alors qualifiée de colmatage chimiquement irréversible (*Amy 2008*).

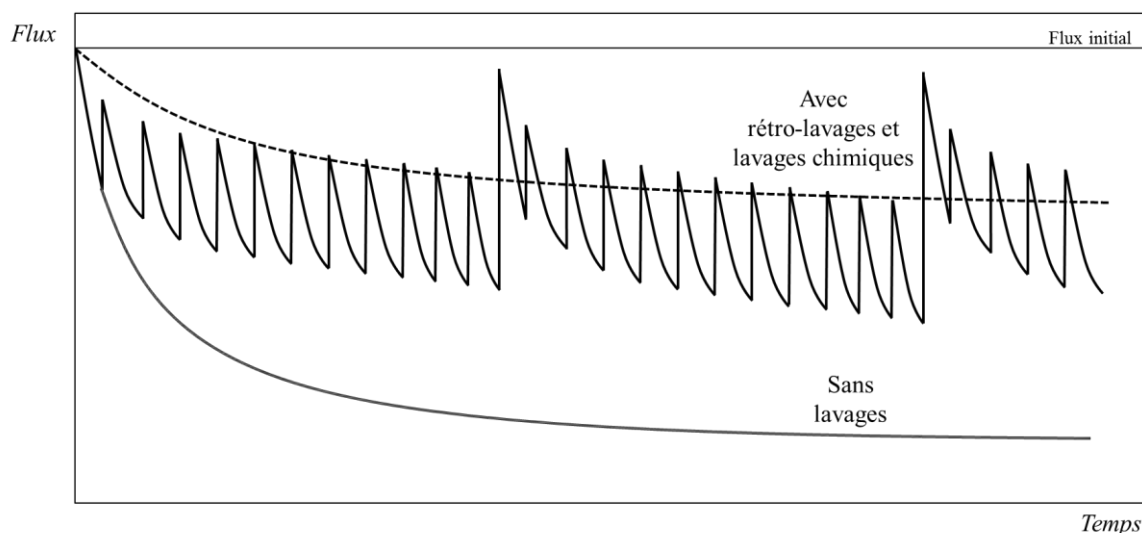


Figure I.8 – Représentation schématique de l'impact combiné de rétro-lavages et de lavages chimiques sur le flux de perméation

Différentes solutions de nettoyage peuvent être utilisées. Le choix de l'agent de nettoyage se fait en fonction du constituant à l'origine du colmatage, mais également en fonction de la nature de la membrane à nettoyer. En effet, l'agent nettoyant doit pouvoir réagir de façon ciblée avec la couche colmatante, sans détériorer la membrane (*Porcelli et al. 2010*). D'autre part, sa facilité d'utilisation, sa stabilité, sa toxicité, sa dangerosité et son coût sont, bien évidemment, également à prendre en compte.

La table I.2 répertorie les principales familles de composants utilisés pour le nettoyage chimique de membranes en fonction du type de colmatage. Dans la pratique, une large gamme de formulations constituées d'un mélange de ces différents agents est accessible aux opérateurs de membranes en fonction du type de colmatage à traiter.

Bien que les paramètres de mise en œuvre de celles-ci diffèrent en fonction des utilisateurs, des séquences de nettoyage acide et alcalin sont souvent pratiquées sur les installations de production d'eau potable par UF. Ces séquences consistent en :

- un rinçage,
- une phase de nettoyage acide dynamique, afin de dissoudre les dépôts carbonatés et les hydroxydes,
- un second rinçage jusqu'à neutralisation,
- une phase de nettoyage alcalin dynamique, afin d'hydrolyser les matières organiques ou saponifier les graisses.

Il n'est pas rare que ces séquences de nettoyage soient accompagnées d'une phase de mise en contact avec des agents à la fois oxydants et désinfectants, tels que le peroxyde d'hydrogène et l'hypochlorite de sodium (*Levitsky et al. 2011*). Ces derniers peuvent également s'utiliser seuls et s'avèrent très efficaces pour le nettoyage de membranes colmatées par une eau de surface (*Zondervan et al.¹ 2007*).

Table I.2 – Solutions de nettoyage en fonction du type de colmatage (*Maurel 1988, Aïmar 2006*)

Agent de nettoyage	Type de colmatage visé
Solutions acides (nitrique, sulfurique, chlorhydrique)	Sels précipités, oxydes métalliques
Solutions basiques (hydroxydes)	Silices, Dépôts organiques
Enzymes	Dépôts organiques (protéines, graisses)
Tensioactifs	Composés hydrophobes
Complexants	Cations multivalents
Désinfectants / Oxydants (hypochlorite, peroxydes)	Dépôts organiques, Dépôts biologiques

I.8.3 Opérations de désinfection

La désinfection est définie comme une opération permettant de détruire momentanément la plupart des micro-organismes pathogènes vivants et/ou d'inactiver les virus indésirables (*AFNOR 1981*), en opposition à la stérilisation qui permet d'obtenir une probabilité de présence d'un micro-organisme égale ou inférieure à 10^{-6} , y-compris pour les bactéries hautement résistantes ou les spores fongiques (*AFNOR 2002*). Dans les domaines de l'agroalimentaire et de la production d'eau potable, les systèmes membranaires doivent être désinfectés alors que les installations de l'industrie pharmaceutique nécessitent une opération de stérilisation.

Les opérations de désinfection sont généralement couplées aux opérations de nettoyage des membranes. Différents désinfectants tels que l'hypochlorite de sodium, le peroxyde d'hydrogène, des composés iodés, l'ozone ou bien encore un traitement UV peuvent être employés. La chloration reste cependant la méthode de désinfection privilégiée par les acteurs de la santé publique car aucun traitement physique ou chimique ne présente autant d'avantages : une activité germicide puissante, rapide et à large spectre, un prix de revient acceptable et une faible toxicité, en particulier pour l'eau de Javel diluée.

Notre étude portant principalement sur l'impact de l'hypochlorite sur les matériaux membranaires, nous discuterons dans le paragraphe suivant de la chimie de l'hypochlorite de sodium en solution aqueuse diluée.

I.8.4 L'hypochlorite de sodium

I.8.4.1 La chimie de l'hypochlorite de sodium

Nous n'aborderons pas ici le cas du chlore moléculaire qui n'est stable en solution aqueuse qu'à des pH acides ($\text{pH} < 4.5$). Dans le domaine du traitement des eaux, l'utilisation du terme général chlore fait référence à son hydroxyde : l'acide hypochloreux (HClO), et à la base conjuguée de celui-ci : l'ion hypochlorite (ClO^-).

Dans l'eau, l'hypochlorite de sodium se dissocie totalement selon la réaction suivante :



La réaction de l'hypochlorite de sodium avec l'eau conduit à la formation d'hydroxydes de sodium (augmentation du pH) et de l'acide faible $HClO$. En milieu basique, celui-ci perd son proton et se dissocie en sa base faible, l'ion hypochlorite :



$$K_1 = \frac{h [ClO^-]}{[HClO]} \quad \text{Eq.I.7}$$

Avec :

- K_1 la constante d'acidité du couple $HClO / ClO^-$
- h la concentration en protons.

K_1 varie en fonction de la température (T en Kelvins) selon l'équation suivante (Morris 1966):

$$pK_1 = \frac{3000}{T} - 10.0686 + 0.0253 T \quad \text{Eq.I.8}$$

Selon le pH et la température, $HClO$ et ClO^- apparaissent tour à tour en solution. A partir des équations Eq.I.7 et Eq.I.8, il est possible de définir des zones de prédominance en fonction du pH et de la température, comme le montre la figure I.9.

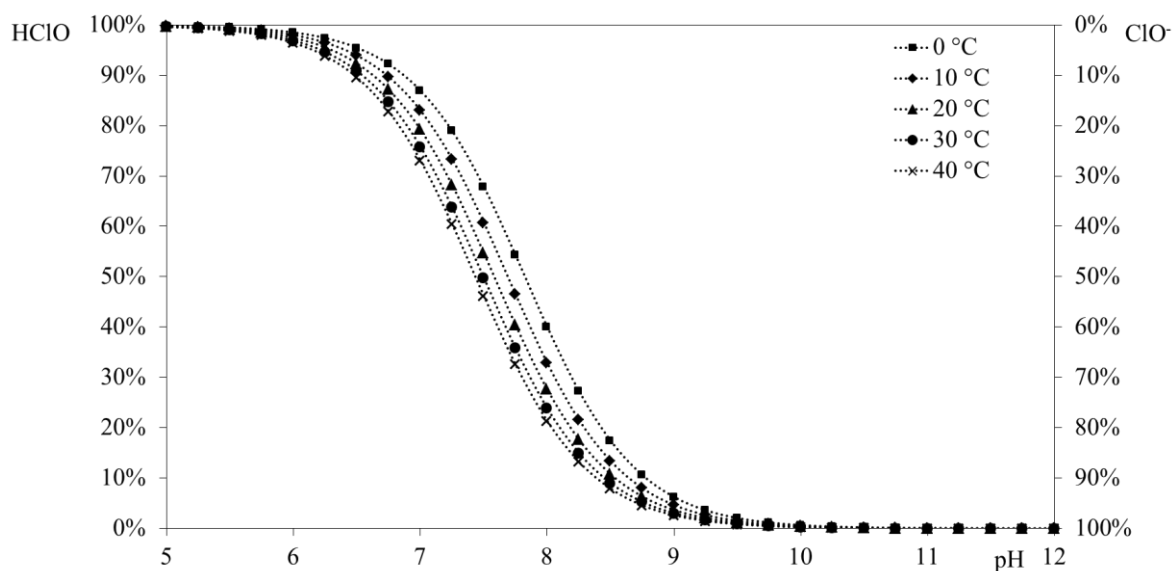
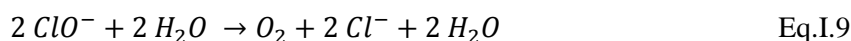
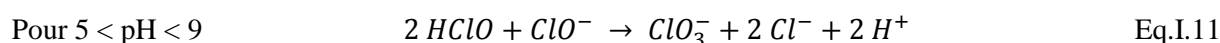
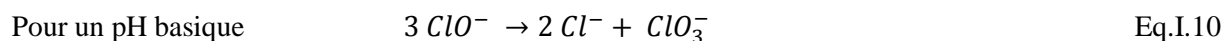


Figure I.9 – Domaines de prédominance de l'acide hypochloreux et de l'ion hypochlorite en solution aqueuse, en fonction du pH et de la température

La stabilité de l'hypochlorite en solution aqueuse est limitée dans le temps, en effet, l'ion hypochlorite peut réagir avec l'eau et former du dioxygène et l'ion chlorure selon la réaction suivante (Durlat et al. 1997) :



La température est un facteur déterminant de la stabilité d'une solution d'hypochlorite. En effet, une augmentation de température ($T > 40^\circ\text{C}$) entraîne une augmentation de la vitesse de réaction de l'équation Eq.I.9, ainsi que la dismutation du chlore de l'hypochlorite selon 2 mécanismes différents (Rudolf et al. 1995, Adam et al. 1999, Kraft et al. 1999) en fonction du pH de la solution :



En conséquence, il n'est pas recommandé d'utiliser une solution d'hypochlorite de sodium à chaud.

Du point de vue de la désinfection, l'acide hypochloreux possède un pouvoir bactéricide beaucoup plus important que l'ion hypochlorite. En effet, l'absence de charge de l'acide hypochloreux lui permet de pénétrer plus facilement des parois de micro-organismes et virus qui portent des charges électriques négatives et qui s'opposent ainsi à l'approche d'anions tels que l'ion hypochlorite (Durlat et al. 1997). Il a, par exemple, été montré par Clark et al. en 1964 que l'introduction de 0.1 ppm d'acide hypochloreux dans une colonie de bactéries *Escherichia Coli* conduit à la destruction de 99 % de celle-ci en un temps 100 fois plus court qu'avec l'introduction de 0.1 ppm d'ion hypochlorite (Sourni-Saquet 1999).

Il est donc indispensable de déterminer la concentration en acide hypochloreux dans une eau pour en évaluer le pouvoir de défense contre une éventuelle contamination. Dans le domaine de l'hygiène des eaux, on parlera donc de «teneur en chlore libre actif» pour la concentration en acide hypochloreux et de «teneur en chlore libre potentiel» pour la concentration en ion hypochlorite, ce dernier possédant la capacité d'évoluer vers l'acide hypochloreux en fonction de l'acidité du milieu (Eq.I.6). L'addition de ces deux concentrations est appelée concentration en «Chlore Libre Total» ou CLT.

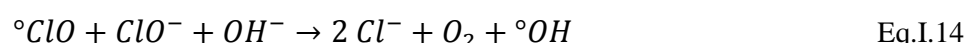
Bien qu'elle n'ait pas détecté d'effet notable sur la santé, l'Organisation Mondiale de la Santé fixe la concentration en chlore libre total [CLT] maximale admissible dans l'eau de distribution à 5 ppm (OMS 1996). En pratique, la [CLT] mesurée dans la grande majorité des réseaux de distribution d'eau potable varie de 0.04 à 2.0 ppm (DGSESC 2009).

La réactivité de l'acide hypochloreux est considérée de façon générale, comme étant plus importante que celle de l'ion hypochlorite (Deborde et al. 2008). En effet, la polarisation de la liaison Cl-O dans le sens $\text{Cl}^{\delta+} \rightarrow \text{OH}^{\delta-}$ de l'acide hypochloreux lui confère un pouvoir oxydant accru. Dans le cas de composés organiques, les trois principaux modes d'action de HClO seront :

- Des réactions d'oxydation sur des fonctions réductrices
- Des réactions d'addition sur des liaisons insaturées

- Des réactions de substitution électrophile sur des sites nucléophiles

Il est à noter que certains auteurs rapportent des réactions conduisant à la formation d'espèces radicalaires. En particulier, en 1954, Holst avance l'hypothèse de la génération de radicaux libres à partir de $HClO$, en présence d'un donneur d'électrons adéquat (Holst 1954). Wienk et al. s'appuient sur cette hypothèse pour proposer les étapes suivant (Wienk et al. 1993 & 1995) :



Ce qui donne la réaction globale suivante :



En ce rapportant à la figure I.9, il apparaît que les conditions stœchiométriques de cette réaction sont atteintes pour un pH d'environ 8 à 20 °C.

Fukatsu et Kokot font également référence à une éventuelle formation de radicaux libres (Fukatsu et al. 2001). Le mécanisme de formation qu'ils proposent est uniquement basé sur la décomposition de l'acide hypochloreux :



Ce qui donne la réaction globale suivante :



I.8.4.2 Mode d'action d'origine radicalaire

L'hypochlorite de sodium étant très largement utilisé dans l'industrie, notamment en tant qu'agent de blanchiment, son effet sur la cellulose et l'amidon a déjà fait l'objet de recherches approfondies. On pourrait s'attendre à ce que, dans une gamme de pH allant de 5 à 12, la dégradation des divers polymères naturels étudiés soit d'autant plus importante que le pH est faible, étant donnée la réactivité supérieure de $HClO$ en comparaison à ClO^- . Mais dans de nombreux cas, ce n'est pas la tendance observée. En effet, un maximum de dégradation est souvent mis en évidence pour une zone de pH comprise entre pH 7 et pH 8. Holst observe pour la première fois ce phénomène lors de la mise en contact de cellulose avec différentes solutions d'hypochlorite (Holst 1954), il explique le maximum de dégradation observé à pH 7-8 par une réaction en chaîne mettant en jeu la formation transitoire de

radicaux HO° et ClO° . Epstein et Lewin proposent par la suite une relation reliant la vitesse d'oxydation de l'amidon et les concentrations en $HClO$ et ClO^- (Epstein *et al.* 1962), qu'ils expriment comme suit :

$$-\frac{dC}{dt} = k [HClO]^2 [ClO^-]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq.I.19}$$

En utilisant la constante d'acidité K_I du couple $HClO / ClO^-$ à 20 °C, nous avons tracé la vitesse relative d'oxydation de l'amidon en fonction du pH de la solution d'hypochlorite, qui présente un maximum aux alentours de pH 7 :

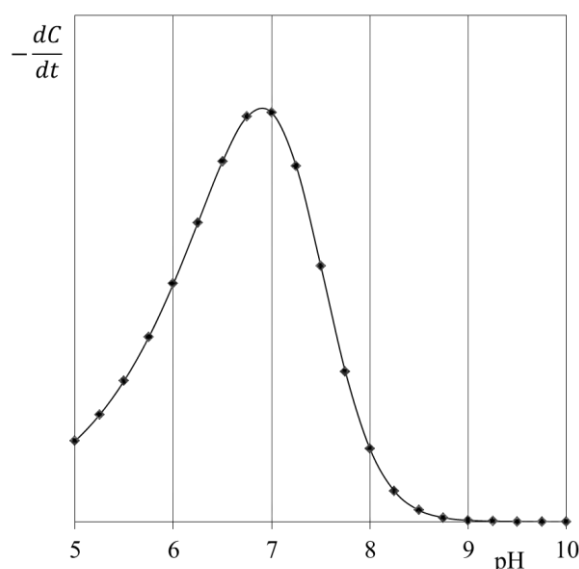


Figure I.10 – Vitesse relative d'oxydation de l'amidon en fonction du pH de la solution d'hypochlorite

Le même type d'observations a été fait sur la dégradation d'amidons de blé, de maïs et de manioc par différents auteurs (Whistler *et al.* 1957, Schmorak *et al.* 1961, Patel *et al.* 1974).

Il apparaît donc évident que la présence de diverses espèces radicalaires peut jouer un rôle non négligeable dans les mécanismes de dégradation et d'oxydation engendrés par une solution d'hypochlorite de sodium. Les différentes réactions présentées ici de façon non exhaustive montrent bien que l'hypochlorite est un milieu complexe dont la composition et la réactivité varient de façon très importante en fonction des conditions d'usage, et en particulier de son pH.

Dans le cadre de notre étude, nous nous consacrerons à évaluer l'effet de la mise en contact de membranes polymères d'ultrafiltration avec des solutions diluées d'hypochlorite de sodium en portant une attention particulière au pH.

II Vieillessement de membranes polymères

II.1 Constat industriel

L'origine de ces travaux de recherche repose sur le constat partagé par de nombreux industriels (du traitement de l'eau, mais également de l'agroalimentaire) utilisant des membranes d'UF. Nombre s'accordent à dire qu'ils rencontrent des problèmes d'intégrité de modules en fonctionnement sur leurs installations (*Oxtoby 2002, Johnson et al. 2002, Kruithof et al. 2002*). Les utilisateurs sont notamment confrontés de façon régulière à la rupture d'une ou plusieurs fibres au sein d'un module. La barrière physique que constituait la membrane est alors rompue engendrant la contamination potentielle du perméat. La détection d'un tel événement conduit inévitablement à l'arrêt de l'installation, à l'éventuelle réparation des membranes défailantes ou au remplacement des modules. Si on sait donc détecter et traiter ce problème *a posteriori*, on ne sait malheureusement pas le prévoir.

Dans le but de quantifier la fréquence de rupture de fibres creuses en fonctionnement sur sites de traitement d'eau, Gijsbertsen-Abrahamse et al. ont mené une étude auprès d'un certain nombre d'acteurs du domaine. Il en ressort que tous ont dû faire face à des phénomènes de ruptures de fibres allant jusqu'à des fréquences d'une fibre rompue par module et par an (*Gijsbertsen-Abrahamse et al. 2006*).

Bien entendu, ces données sont dépendantes d'un grand nombre de paramètres, à commencer par l'âge de l'installation. Il est impossible d'établir une liste exhaustive des paramètres contribuant à la rupture d'une fibre en fonctionnement, mais on peut citer certains facteurs qui apparaissent comme potentiellement prépondérants :

- Les matériaux constitutifs, la géométrie et le type d'empotage des fibres étudiées
- Les conditions opératoires de l'installation (en filtration, rétro-lavage et lavage chimique)
- La nature et le volume de l'eau brute filtrée

La grande majorité des études que l'on peut répertorier se consacrent à l'analyse de la stabilité des matériaux constitutifs des membranes d'UF lors des procédures de lavages. Plus précisément, ces études abordent la dégradation des différents polymères constituant les membranes en contact avec des solutions agressives. Nous présenterons ici, après avoir introduit les notions générales de vieillissement des polymères, une synthèse des différentes études traitant de l'impact de l'hypochlorite de sodium sur diverses membranes d'UF.

II.2 Vieillessement des polymères

On appelle vieillissement toute évolution lente d'une ou plusieurs propriétés d'un matériau, résultant de modifications de sa structure et / ou de sa composition sous l'effet (cumulé ou non) de sa propre instabilité, d'une interaction avec l'environnement ou de sollicitations mécaniques (*Verdu 1984*).

II.2.1 Vieillissement physique des polymères

Par définition, le vieillissement physique d'un polymère est une dégradation engendrant une modification de la conformation spatiale et / ou de la composition du matériau, sans altération de la structure chimique des macromolécules.

Le vieillissement physique des polymères peut être résumé à deux mécanismes principaux (*Fayolle et al. 2005*):

- La relaxation structurale
- L'absorption / désorption

Les processus de relaxation structurale sont causés par l'instabilité propre du matériau. De manière générale, ces phénomènes n'impliquent pas d'interactions avec l'environnement, ils ne dépendent que des paramètres thermodynamiques (température et contrainte). Pour les polymères amorphes, ce phénomène peut être décrit comme l'évolution progressive des conformations de chaînes les moins stables vers les conformations les plus stables. Il en résulte une variation de la mobilité moléculaire.

Les processus d'absorption / désorption dépendent eux-aussi de paramètres thermodynamiques mais ils sont également fortement dépendants des interactions environnementales (composition du milieu). Ces phénomènes englobent à la fois la migration d'adjuvants vers l'environnement et l'absorption et diffusion d'espèces miscibles avec le polymère (jusqu'à l'équilibre des potentiels chimiques). La migration d'adjuvants induit l'altération des propriétés qu'ils conféraient au matériau et les conséquences principales de l'absorption de solvant sont la plastification et le gonflement du polymère (*Gedde 1995*).

II.2.2 Vieillissement chimique des polymères

Par définition, le vieillissement chimique d'un polymère est un phénomène donnant lieu à la modification de la structure chimique des macromolécules (*Verdu 2002*). Le vieillissement chimique d'un polymère résulte de son interaction avec le milieu environnant. Il peut être pertinent de classer les différents types de vieillissements chimiques en fonction de la nature du paramètre environnemental responsable du processus de dégradation. Nous avons répertorié ici ces différents paramètres (et le type de vieillissement chimique engendré):

- La température (vieillissement thermique)
- Les rayonnements (vieillissements photochimique et radiochimique)
- Les agents réactifs (vieillissement chimique en milieu réactif)
- Les organismes vivants (vieillissement biochimique)

Dans le cadre de ces travaux, seul le vieillissement chimique en milieu réactif sera abordé. En effet, compte-tenu du procédé mis en jeu, des vieillissements d'origine thermique, photochimique et

radiochimique sont difficilement envisageables. En ce qui concerne le vieillissement biochimique, seuls les bio-polymères y sont significativement sensibles.

Dans le cas d'un vieillissement chimique en milieu réactif, le polymère, lors de son utilisation, est en contact avec des gaz ou des liquides avec lesquels il est susceptible de réagir. Différentes réactions peuvent alors avoir lieu, les plus courantes étant des réactions d'hydrolyse, d'oxydation, de substitution et d'ozonolyse. Ces différentes réactions peuvent engendrer des processus affectant la structure du squelette macromoléculaire (coupures et soudures de chaînes, figure I.11) ou la laissant intacte (modifications de groupements latéraux) (Richaud *et al.* 2001).

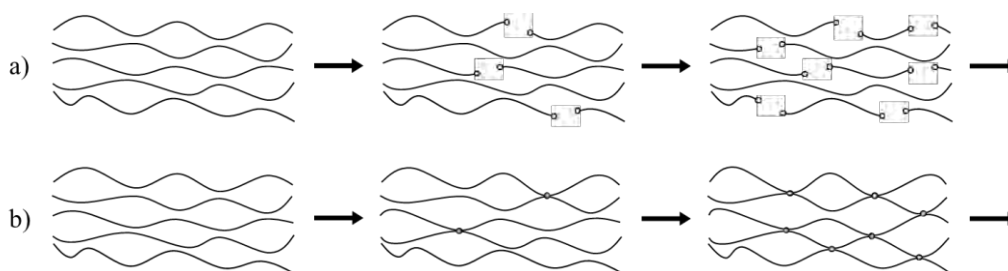


Figure I.11 –Processus de coupure de chaînes (a), processus de soudure de chaînes (b) (Richaud *et al.* 2001)

Pour un taux de transformation raisonnable, une modification des groupements latéraux n'entraînera qu'une modification de la polarité du matériau et des propriétés qui en découlent (propriétés diélectriques, hydrophilie, indice de réfraction). Un processus de coupure de chaînes induit une diminution de la masse molaire et affecte donc l'ensemble des propriétés du matériau. Il donne lieu à une modification des températures de transition (diminution de la température de transition vitreuse et de la température de fusion) ainsi qu'à une modification des propriétés mécaniques. Dans un contexte d'étude du vieillissement, les réactions engendrant des coupures de chaînes sont donc généralement les plus néfastes car elles induisent une perte de ductilité du matériau, inacceptable dans la grande majorité des applications.

II.2.3 Endommagement mécanique des polymères

Il est très difficile de répondre à la question de savoir si l'endommagement mécanique appartient au domaine du vieillissement. Cependant, les phénomènes de fluage et de fatigue, qui sont deux processus lents et irréversibles affectant l'intégrité du matériau, peuvent être considérés comme des phénomènes de vieillissement mécanique.

II.2.3.1 Fluage

Le fluage est observable lorsqu'un matériau polymère est soumis à une contrainte constante, inférieure à sa limite d'élasticité, pour une période suffisamment longue (Mark 2004). On observe alors une déformation irréversible du matériau.

On peut diviser le phénomène de fluage en trois domaines, plus ou moins apparents selon le matériau étudié et la température :

- Le fluage primaire – Initialement, l'application d'une contrainte provoque une déformation instantanée (réponse élastique), suivie d'une zone où la vitesse de déformation diminue corrélativement à une augmentation de résistance du matériau.
- Le fluage secondaire – La vitesse de déformation est constante.
- Le fluage tertiaire – Cette zone est caractérisée par une augmentation de la vitesse de déformation associée à l'apparition d'un endommagement sensible à l'échelle mécanique.

Le fluage est un phénomène induit par la viscoélasticité des matériaux polymères. L'explication du phénomène au niveau moléculaire par Shen et Rutherford, a été largement reprise dans la bibliographie. Leur théorie propose d'attribuer le comportement d'un polymère amorphe au cours d'un phénomène de fluage à une réorganisation du réseau macromoléculaire (*Shen et al. 1972*). Au départ, les molécules et liaisons du réseau macromoléculaire ne sont pas orientées, il y a donc peu de restrictions de mouvement, ce qui rend possible une vitesse de déformation importante (début du fluage primaire). Les chaînes s'orientent alors de façon progressive, parallèlement à la direction de la contrainte imposée. Lors de cette réorientation, le volume libre diminue et les interactions entre les chaînes augmentent, il en résulte une résistance plus importante et donc une diminution de la vitesse de déformation (fin du fluage primaire). Au cours du fluage primaire, il y aurait également rupture des liaisons secondaires (hydrogène et Van Der Waals). Dans la zone de fluage secondaire (également appelé fluage stationnaire), la vitesse de déformation est constante, l'orientation des chaînes est « optimale », la déformation serait alors causée par des mécanismes locaux comme des rotations de segments (conformation des motifs polymères) ou des déplacements de faible amplitude. La zone de fluage tertiaire, caractérisée par une augmentation de la vitesse de déformation, correspond à l'apparition et à la propagation de défauts macroscopiques entraînant rapidement la perte d'intégrité et la rupture du matériau.

Certaines études, notamment sur l'évolution de la température de transition vitreuse d'un système époxy-imide soumis à une contrainte constante en fonction du temps (*Picciorelli et al. 1999*), semblent montrer que le phénomène de fluage tertiaire pourrait être initié par un mécanisme de rupture de chaînes.

II.2.3.2 Fatigue

Lors de son utilisation, des contraintes répétées, mais inférieures au seuil de rupture, peuvent avoir pour conséquence l'apparition et la propagation de défauts structuraux au sein d'un matériau. On parle alors d'un phénomène de fatigue (*Mark 2004*).

Un processus en deux étapes est généralement responsable de phénomènes de rupture par fatigue. Une étape d'initialisation, lors de laquelle des microfissures apparaissent au sein du matériau, est à l'origine du processus. Il s'en suit une étape de propagation, lors de laquelle on assiste à la coalescence des microfissures, engendrant la formation de macro-défauts, pouvant aller jusqu'à la rupture du matériau.

Afin d'apprécier la résistance à une sollicitation périodique d'un matériau, des essais de fatigue peuvent être réalisés. La figure I.12 représente l'allure d'une courbe de Wöhler, généralement utilisée pour retranscrire les résultats d'essais de fatigue. Elle représente l'amplitude de la contrainte alternée en fonction du nombre de cycles à la rupture.

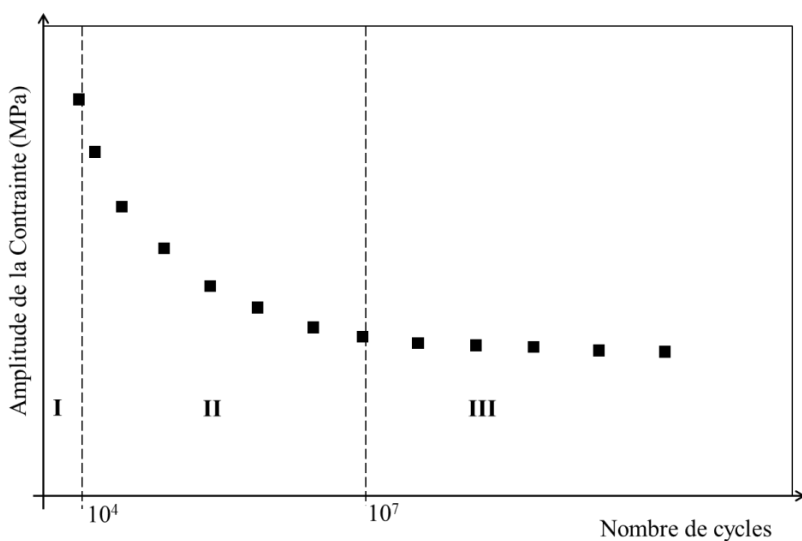


Figure I.12 – Forme typique d'une courbe de Wöhler

On distingue trois zones sur la courbe de Wöhler :

- Zone I : Fatigue oligocyclique – Lorsque l'échantillon est soumis à des cycles de fortes contraintes, la rupture survient après un faible nombre d'alternances.
- Zone II : Fatigue (ou endurance limitée) – La rupture est atteinte après un nombre de cycles qui augmente lorsque l'amplitude des cycles de contraintes imposés diminue.
- Zone III : Endurance illimitée (ou zone de sécurité) – La rupture n'est atteinte qu'après un nombre très important de cycles (supérieur à la durée de vie envisagée pour l'application). Un plateau d'amplitude de contrainte est atteint, en dessous duquel le processus de fatigue n'a plus d'effet significatif. Cette zone n'est observée que pour certains polymères (Mark 2004).

II.2.4 Vieillessement chimique sous contraintes

Le cas du vieillissement chimique d'un matériau couplé à l'application de contraintes mécaniques est une situation très complexe et peu abordée par la bibliographie. On peut envisager différentes approches pour lesquelles le vieillissement chimique n'est qu'un paramètre affectant la cinétique

d'endommagement mécanique, ou, au contraire, la contrainte mécanique peut n'être qu'un paramètre affectant la cinétique de dégradation chimique.

Il existe cependant certaines études couplant dégradation chimique et endommagement sous contraintes, il a été montré par différents auteurs que l'application de contraintes statiques en tension augmente la cinétique de dégradation chimique de nombreux polymères (Tyler 2004). Par exemple, l'équipe japonaise de Nishiura et al. a étudié les effets synergiques de radiations couplées à des contraintes sur les propriétés mécaniques à basse température d'une résine époxy (Nishiura et al. 1999). Des essais de fluage ont été réalisés sous irradiation d'électrons. Ces travaux ont permis de mettre en évidence un phénomène de fluage induit par irradiation. A dose et contrainte équivalentes, il n'a été observé aucun fluage sur des échantillons pré-irradiés, alors que les échantillons irradiés lors de l'essai présentaient un phénomène important de fluage. On peut également citer le système développé par Scaffaro et al., qui permet d'étudier le fluage de systèmes polymères sous différentes conditions d'humidité, de température, combiné à une irradiation UV (Scaffaro et al. 2008). Leurs premiers résultats sur l'analyse de la réponse d'un système polyamide semblent confirmer les phénomènes observés par Nishiura et al.

Ces études abordent le couplage contraintes mécaniques statiques et dégradation chimique, mais, à notre connaissance, il n'existe que très peu d'études portant sur les effets du couplage d'un endommagement mécanique par application de contraintes cycliques (fatigue) et d'une dégradation chimique de systèmes polymères.

II.3 Vieillissement de membranes polymères en filtration

II.3.1 Spécificités liées au procédé de traitement de l'eau

Les membranes utilisées en filtration sont soumises à différents paramètres (définis par les spécificités du procédé de filtration) qui peuvent avoir une influence sur leur dégradation. Parmi ces facteurs, on peut identifier :

- Les agents oxydants

Les solutions de nettoyage et désinfection utilisées lors des lavages chimiques (cf. paragraphe I.8.2 et I.8.3) contiennent des réactifs susceptibles d'engendrer un vieillissement chimique des membranes.

- Les différentiels de pressions (en filtration et rétro-lavage)

Les membranes autosupportées sont soumises à des pressions hydrodynamiques qui peuvent être assimilées à des contraintes constantes. Il est ainsi envisageable d'observer un phénomène de fluage au niveau du matériau membranaire, induit par le procédé de filtration. D'autre part, lors de leur utilisation les membranes subissent régulièrement des rétro-lavages, l'alternance répétée de périodes

de filtration et de rétro-lavage conduit à des sollicitations mécaniques périodiques. Il est donc également envisageable d'observer un phénomène de fatigue au niveau du matériau membranaire.

- Le colmatage

Le colmatage, dont la nature et l'importance dépendent de la composition de l'eau brute à traiter (cf. paragraphe I.6), pourrait interagir avec la membrane et engendrer un vieillissement chimique. Il pourrait également avoir une influence sur les contraintes appliquées à la membrane en filtration et lors des rétro-lavages.

Le vieillissement de fibres creuses autosupportées sur site de production d'eau potable semble donc être un phénomène complexe, potentiellement assimilable à un vieillissement chimique en milieu réactif couplé à un endommagement sous contrainte mécanique (fluage et/ou fatigue).

II.3.2 Vieillessement chimique de membranes en milieu réactif

La majorité des études portant sur le vieillissement de membranes de filtration abordent le problème en faisant l'hypothèse que le vieillissement chimique est le phénomène régissant la dégradation des systèmes étudiés et que les conséquences de l'endommagement mécanique sont négligeables.

Du fait de son fort caractère oxydant et de son utilisation quasi-systématique en lavage / désinfection d'unités de production, l'hypochlorite de sodium apparaît comme l'agent chimique le plus largement étudié dans la bibliographie. Son effet sur des membranes organiques a fait l'objet de nombreux travaux.

La table I.3 répertorie de façon non-exhaustive les principales publications traitant de l'action de l'hypochlorite de sodium sur diverses membranes d'UF. La principale différence entre ces études, qui jouera un rôle primordial sur les évolutions observées, est la nature du (ou des) polymère(s) constitutif(s) de la membrane étudiée. En effet, la stabilité de polymères au regard d'un oxydant tel que l'hypochlorite de sodium est très variable. Nous détaillerons par la suite les tendances mises en évidence par ces études pour certains de ces polymères.

Table I.3 – Principaux travaux abordant l'action de l'hypochlorite de sodium sur des membranes d'UF

	Matériaux membranaires (Majoritaire/Additif)	[CLT] (ppm)	Dose* max [CLT] x t (ppm h)	pH	Température (°C)	Paramètres de contact
(Roesink 1989)	PEI/PVP	4 000	1 920 000	11.5	25	Statique
(Wienk et al. 1995)	PES/PVP	4 000	192 000	3.9-6.9-11.5	20	Agitation
(Xu et al. 1999)	PEI/PVP	4 000	192 000	N.C.**	50	Statique
(Qin et al. 2002)	PSf/PVP	4 000	192 000	N.C.**	N.C.	Statique
(Qin et al. ¹ 2003)	PSf/PVP	6 000	288 000	11.5	N.C.	Statique
(Qin et al. ² 2003)	AC/PVP	200	9 600	7	N.C.	Statique
(Qin et al. 2004)	PAN/PVP	500-1 000	24 000	7	N.C.	Statique
(Wolff et al. 2004)	PSf/PVP	2 400	33 600	N.C.**	50	Statique
(Qin et al. 2005)	PES/PVP	4 000	192 000	N.C.**	N.C.	Statique
(Rouaix et al. 2006)	PSf/PVP	100-30 000	1 230 000	5-7-8-10	6-20-40	Statique
(Causserand et al. 2006)	PSf/PVP	100-30 000	1 230 000	5-7-8-10	25	Statique
(Gaudichet-Maurin et al. 2006)	PSf/PVP/PEG	400	1 104 000	8	N.C.	Statique
(Thominette et al. 2006)	PES	400	1 104 000	8	N.C.	Statique
(Bégoïn et al. 2006)	PES	200-7 600	11 000 000	9-11.7	50	Agitation
(Arkhangelsky et al. ¹ 2007)	AC-PES-PVDF	100	50 000	7.2	N.C.	Statique
(Arkhangelsky et al. ² 2007)	PES/PVP	150	100 000	7.2	N.C.	Statique
(Arahman et al. 2008)	PES/Tetronic® 1307	10-2 000	6 000	11.5	50	Statique
(Causserand et al. 2008)	PSf/PVP	100-30 000	11 000 000	5-7-8-10-12	25	Statique
(Susanto et al. 2009)	PES/PVP/PEG/Pluronic	400	96 000	N.C.**	20-40	Statique
(Yadav et al. 2009)	PES	700	600 000	9-12	55	Statique
(Yadav et al. 2010)	PES	700	480 000	9-10-11-12	55	Statique
(Regula et al. 2013)	PSf/PVP/PEG	100-400	1 728 000	8-11.9	2-22.5-40	Statique

* *t* représente le temps de contact avec la solution d'hypochlorite – La notion de dose d'hypochlorite (d_{NaOCl}) est introduite au chapitre II, paragraphe II.2.

** Les auteurs ne donnent pas d'indications sur le pH de la solution d'hypochlorite, mais ne mentionnent pas d'ajustement particulier. Il est donc probable que le pH des solutions soit le pH naturel de l'hypochlorite aux concentrations indiquées (pH probablement compris entre 11 et 12).

II.3.2.1 Les additifs

Les polymères structuraux sont considérés comme globalement plus stables chimiquement que les différents additifs hydrophiles ou amphiphiles (*cf.* paragraphe I.5) utilisés dans les formulations de membranes d'ultrafiltration. Partant de cette observation, les premières études portant sur le vieillissement de membranes induit par l'hypochlorite se focalisent principalement sur les modifications de ces additifs.

II.3.2.1.1 La poly(*N*-vinyl pyrrolidone)

II.3.2.1.1.1 Mécanismes de dégradation

Un grand nombre de membranes de filtration incorporent de la PVP dans leur formulation. Ce polymère est ajouté lors de la mise en œuvre des membranes afin d'en augmenter l'hydrophilie et d'en homogénéiser la structure poreuse (en limitant la formation de macro-vides). Cependant, l'ajout de PVP induit une chute de la perméabilité. Pour retirer l'excédent de PVP et ainsi libérer les pores et retrouver une perméabilité acceptable, les membranes commerciales dont la formulation inclut de la PVP sont souvent soumises à un prétraitement chimique (avant utilisation) à l'hypochlorite de sodium.

En 1989, Roesink est le premier à approfondir la compréhension des mécanismes régissant la modification des propriétés de filtration de certaines membranes contenant de la PVP soumises à un traitement chimique à l'hypochlorite de sodium. Selon l'hypothèse de Roesink, l'hypochlorite de sodium réagit avec la PVP, ce qui engendre une suppression partielle de celle-ci, libérant ainsi les pores qu'elle obstruait, sans que cela ait un impact mesurable sur l'hydrophilie de la membrane (*Roesink et al. 1989 & 1991*). Il montre notamment par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) une diminution du pourcentage en masse de PVP contenu dans une membrane PEI / PVP, passant de 26 wt % à 8 wt % et 2 wt %, pour une immersion dans une solution d'hypochlorite à 4000 ppm et pH 11.5 durant respectivement 2 et 20 jours.

Après traitement d'une membrane d'ultrafiltration PES / PVP à l'hypochlorite de sodium, Wienk et al. mettent en évidence, similairement à Roesink, une diminution du pourcentage en masse de PVP contenu dans la membrane (*Wienk et al. 1995*). Par analyse micro-élémentaire, ils montrent un pourcentage divisé par quatre lors d'une immersion dans une solution d'hypochlorite à 4000 ppm et pH 11.5 durant 2 jours, ce qui est en bon accord avec les observations faites par Roesink (*Roesink 1989*).

En s'appuyant sur les travaux de Roesink, Wienk et al. proposent deux mécanismes (figures I.13 et I.14) à l'origine de cette attaque de la PVP (*Wienk et al. 1995*). Le premier engendre des ruptures de chaînes de la PVP (mécanisme radicalaire) et le second une modification de sa structure par oxydation en milieu alcalin entraînant des ouvertures de cycles. Dans le premier cas, la diminution de la masse molaire moyenne de la PVP favoriserait sa dissolution et son départ. Dans le cas d'une ouverture de

cycles, le produit de dégradation formé présenterait des interactions plus faibles avec le polymère majoritaire de la membrane (*i.e.* la PEI ou la PES), ce qui faciliterait également son départ.

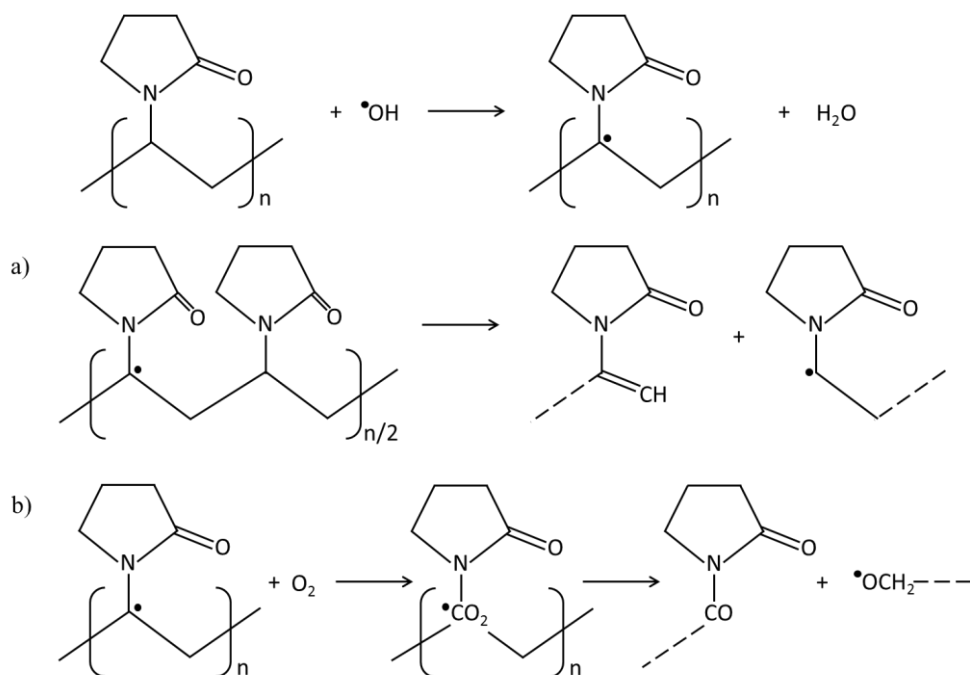


Figure I.13 – Mécanismes radicalaires de rupture de chaîne de la PVP au contact de $NaOCl$: Dismutation (a) et Oxydation (b) (Wienk *et al.* 1995)

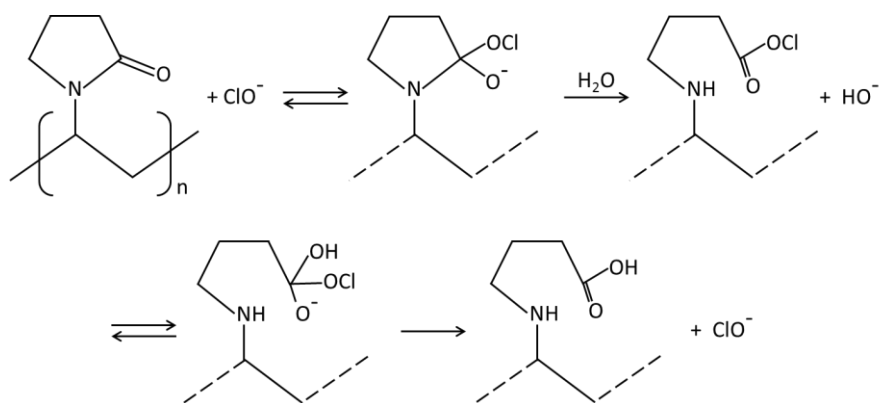


Figure I.14 – Réaction de la PVP avec ClO^- en milieu alcalin, ouverture de cycle de la PVP (Wienk *et al.* 1995)

Afin de déterminer l'importance relative de ces deux modifications de la PVP, Wienk *et al.* étudient la réactivité de la PVP dissoute dans des solutions d'hypochlorite de sodium à pH 3.9, 6.9 et 11.5. Ils mettent en évidence la formation de groupements carboxyles aux trois valeurs de pH étudiées, correspondant à environ 1 % d'ouverture de cycles de la quantité totale de PVP ce qu'ils considèrent comme négligeable. D'autre part, ils suivent l'évolution de la masse molaire moyenne de la PVP par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Ils montrent à partir de ces analyses une diminution de la masse molaire moyenne aux trois valeurs de pH étudiées, avec une diminution beaucoup plus marquée

à pH 11.5. Wienk et al. concluent à une prévalence du mécanisme de rupture de chaînes par rapport aux ouvertures de cycles de la PVP. Il est cependant à noter que le mécanisme d'origine radicalaire proposé est en apparente contradiction avec le fait que le phénomène de rupture de chaînes soit plus marqué à pH 11.5. En effet, si les réactions de formation de radicaux dans une solution d'hypochlorite proposées par Holst et rapportées par Wienk et al. sont exactes (*cf.* Eq.I.15, paragraphe I.8.4.1), les mécanismes de rupture de chaînes d'origine radicalaire devraient être observés de façon plus marquée à pH 6.9, étant donné qu'à ce pH $HClO$ et ClO^- sont présents et que l'équation I.15 est favorisée. Il est alors envisageable que l'espèce responsable des ruptures de chaînes à pH 11.5 soit ClO^- , seule espèce présente dans la solution d'hypochlorite à ce pH.

En étudiant par spectroscopie des photoélectrons X (XPS) l'évolution de la composition de surface de membranes en PSf / PVP lors de leur immersion dans de l'hypochlorite, Wolff et Zydne observent la diminution du pourcentage atomique attribué à l'azote, accompagnée d'une augmentation de celui du soufre et une légère augmentation de celui de l'oxygène (Wolff *et al.* 2004). En partant du fait que seule la PVP contient de l'azote et que seule la PSf contient du soufre, ils en concluent que la quantité de PVP en surface de la membrane a diminué. Ils réalisent également des mesures de potentiel zêta de la surface de la membrane et montrent une augmentation de la charge négative après contact avec l'hypochlorite. La légère augmentation du pourcentage d'oxygène, couplée à l'augmentation de la négativité de la charge de surface de la membrane, les amènent à conclure à la présence de groupements carboxylates (COO^-) et donc à valider le mécanisme d'ouverture de cycles de la PVP initialement proposé par Roesink (figure I.14).

II.3.2.1.1.2 Propriétés de filtration

Wienk et al. observent une augmentation assez prononcée de la perméabilité à l'eau pure (1,3 fois après une exposition à une solution d'hypochlorite à 4000 ppm et pH 11.5 durant 2 jours) (Wienk *et al.* 1995). La totalité des études postérieures portant sur diverses membranes contenant de la PVP confirme cette augmentation de perméabilité, induite par la dégradation et le départ de la PVP. Les travaux de Xu et al. mettent en évidence la dépendance de ce phénomène à la fois à la quantité de PVP incorporée dans la formulation, mais aussi à la masse molaire de la PVP utilisée. Ils montrent que plus la masse molaire de la PVP est élevée, plus l'augmentation de perméabilité après traitement à l'hypochlorite est importante (Xu *et al.* 1999).

Qin et al. montrent également une augmentation flagrante de la perméabilité de diverses membranes d'UF constituées de PSf (Qin *et al.* 2002, Qin *et al.*¹ 2003), d'AC (Qin *et al.*² 2003), de PAN (Qin *et al.* 2004) ou de PES (Qin *et al.* 2005) et contenant de la PVP à hauteur de 3 à 5 wt %. Ils rapportent une perméabilité de trois à cinq fois supérieure à la perméabilité initiale après traitement à l'hypochlorite de sodium.

Wolff et Zydney mettent en parallèle l'évolution de la quantité de PVP présente en surface (mesurée par XPS) d'une membrane PSf / PVP et l'évolution de sa perméabilité pour différents temps de trempage dans une solution d'hypochlorite de 2400 ppm. La quantité de PVP mesurée en surface se stabilise très rapidement alors que la perméabilité continue d'augmenter de façon très importante (Wolff *et al.* 2004). Ils avancent deux hypothèses pour expliquer ce phénomène : d'une part, une partie de la PVP située en profondeur et non détectée par XPS pourrait continuer à réagir, d'autre part, il est envisageable que ce soit la PSf elle-même qui subisse des modifications.

Ces études ont également abordé l'évolution de la sélectivité des membranes testées après contact avec l'hypochlorite. La table I.4 répertorie pour ces différents travaux le type de membrane, les caractéristiques du traitement à l'hypochlorite ainsi que les évolutions observées en termes de perméabilité à l'eau pure et de propriétés de rétention. Tous concluent à une dégradation entraînant un départ partiel de la PVP, augmentant ainsi la perméabilité et altérant la sélectivité de tous les systèmes étudiés.

Table I.4 – Evolution de la perméabilité et des propriétés de rétention de membranes après traitement à l'hypochlorite observées par les différents auteurs

	(Wienk et al. 1995)	(Xu et al. 1999)	(Qin et al. 2002)	(Qin et al. ² 2003)	(Qin et al. 2004)	(Qin et al. 2005)	
FORMULATION	Matrice	PES	PEI	PSf	AC	PAN	PES
	PVP (g mol ⁻¹)	90 000	10 000 40 000 1 300 000	90 000	360 000	360 000	90 000
	% PVP	4.6	20	5	5	3	5
TRAITEMENT NaOCl	[CLT] (ppm)	4 000	4 000	4 000	200	1 000	4 000
	Dose (ppm h)	192 000	192 000	192 000	1 200	24 000	192 000
	pH	11.5	N.C.**	N.C.**	7	7	N.C.**
	T (°C)	20	50	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	L_p/L_{p0}	1.30	1.02 (PVP 10k) 1.07 (PVP 40k) 4.32 (PVP 1300k)	5.32	3.29	2.51	4.67
RETENTION	Traceurs	BSA	PEG 35k	PVP 40k BSA	PVP 24k BSA	PEG 35k BSA	PVP 40k BSA
	$\frac{R_{obs}}{R_{obs_0}}$	1	0.93 (PVP 10k) 0.85 (PVP 40k) 0.91 (PVP 1300k)	PVP 40k – 0.24 BSA - 1	PVP 24k – 0.03 BSA – 0.79	PEG 35k – 0.01 BSA – 0.99	PVP 40k – 0.24 BSA – 0.99

** cf. table I.3

Si ces travaux ne font qu'une caractérisation relativement sommaire des évolutions de rétention, Wolff et Zydney présentent une étude beaucoup plus détaillée en utilisant un mélange de plusieurs Dextranes (allant de 5 à 140 kg mol⁻¹).

Ils rapportent une diminution rapide et importante de la capacité d'une membrane PSf / PVP à retenir ces Dextranes. Par exemple, la rétention observée du Dextrane 5 kg mol⁻¹ chute de 31 % à environ 0 et celle du Dextrane 20 kg mol⁻¹ passe de 96 % à 44 % pour un traitement de seulement 30 minutes dans une solution d'hypochlorite à 2 400 ppm et à une température de 50 °C (Wolff *et al.* 2004). Utilisant des modèles hydrodynamiques, ils montrent que ces observations correspondent à une augmentation du rayon moyen de la distribution de tailles de pores de la membrane (qui est multiplié par un facteur 2 et par un facteur 8 pour des expositions respectives de 1 h et 14 h) sans apparition de défauts de taille majeure.

II.3.2.1.2 Les autres additifs

Bien que très courante, la PVP n'est pas le seul additif disponible permettant d'optimiser les propriétés des membranes d'ultrafiltration (*cf.* paragraphe I.5). Quelques travaux portent sur l'étude de la stabilité d'autres additifs.

En particulier, on peut citer les travaux d'Arahman *et al.* qui comparent l'évolution des propriétés de membranes constituées de PES et d'un mélange de PES / Tetronic 1307[®] (Arahman *et al.* 2008). Le Tetronic 1307[®] est un copolymère à blocs constitué de quatre blocs d'oxyde de polypropylène (PPO) et d'oxyde de polyéthylène (PEO), reliés par un groupement diamine éthylène central. De la même façon que la PVP, le Tetronic 1307[®] est un agent hydrophilisant.

Arahman *et al.* rapportent une perméabilité à l'eau pure jusqu'à cinq fois supérieure à la perméabilité initiale pour une membrane PES / Tetronic 1307[®] traitée à l'hypochlorite, alors que la perméabilité d'une membrane PES sans Tetronic 1307[®] n'est pas affectée par ce même traitement. Arahman *et al.* montrent également que l'ajout de Tetronic 1307[®] engendre des modifications assez importantes des propriétés mécaniques de la membrane, avec un allongement à la rupture qui est de 107 % pour une membrane PES et de 64.7 % pour une membrane PES / Tetronic 1307[®] 7 wt %. Le traitement à l'hypochlorite de ces membranes n'affecte que de façon limitée cet allongement à la rupture, qui évolue vers des valeurs respectives de 105 % et 52.7 % pour la membrane PES et la membrane PES / Tetronic 1307[®] 7 wt %. Ces évolutions ne sont pas accompagnées d'une diminution de l'hydrophilie, de la même façon que ce qu'avait reporté Roesink précédemment pour des membranes PEI / PVP (Roesink 1989).

Susanto et Ulbricht ont également comparé les performances et la stabilité de membranes d'ultrafiltration constituées de PES et de divers additifs de masses molaires équivalentes (Susanto *et al.* 2009) :

- de la PVP ($10\,000\text{ g mol}^{-1}$)
- du PEG ($10\,000\text{ g mol}^{-1}$)
- un copolymère amphiphile tri-blocs (PEO-PPO-PEO) : le Pluronic F127[®] ($12\,000\text{ g mol}^{-1}$).

Leurs observations rejoignent la majorité des conclusions des études commentées précédemment. Susanto et Ulbricht rapportent l'instabilité de ces additifs lors d'un traitement à l'hypochlorite, avec pour conséquence une augmentation prononcée de la perméabilité à l'eau. Il est cependant intéressant de remarquer que les perméabilités de membranes ne comprenant que de la PES et de membranes constituées de PES / PVP K10 10 wt % sont toutes deux multipliées par 1.5 après traitement. Le fait que la perméabilité d'une membrane ne contenant que de la PES augmente après contact avec de l'hypochlorite est en contradiction avec les résultats obtenus par Arahman et al. (*Arahman et al. 2008*) qui n'observent pas d'évolution. Ce résultat pourrait être une preuve indirecte de l'instabilité de la PES. On peut également relever que le traitement à l'hypochlorite sur des membranes contenant de la PVP de masse molaire moyenne $10\,000\text{ g mol}^{-1}$ semble induire une augmentation de perméabilité contrairement aux expériences de Xu et al. (*Xu et al. 1999*) qui rapportaient une perméabilité stable pour des membranes en PEI contenant de la PVP de faible poids moléculaire.

Il est également à noter que pour l'étude de Susanto et Ulbricht, l'hydrophilie des membranes contenant les divers additifs est légèrement supérieure à celle d'une membrane constituée uniquement de PES, mais lors du traitement à l'hypochlorite cette différence s'atténue très rapidement et toutes les membranes présentent une hydrophilie finale similaire. Ce résultat n'est pas en accord avec les précédentes études qui relatent une hydrophilie conservée après traitement (*Roesink 1989, Arahman et al. 2008*).

II.3.2.2 Les polymères structuraux

Nous nous limiterons ici à commenter les études faisant état de modifications observées sur les polymères structuraux (*i.e.* les matériaux constitutifs principaux, en opposition aux additifs) de membranes d'ultrafiltration, et plus précisément sur la polysulfone (PSf) et la polyethersulfone (PES).

II.3.2.2.1 La polysulfone (PSf)

Rouaix et al. proposent une étude détaillée de la dégradation de fibres creuses en PSf et PVP dans des solutions d'hypochlorite de sodium (à différentes conditions de concentration, de pH et de température) (*Rouaix et al. 2004, 2005 & 2006*). Lors d'une étude préliminaire (*Rouaix et al. 2004*) à température ambiante, pH 8 et 12 et à une [CLT] de 400 ppm, ces auteurs concluent à une augmentation de la perméabilité et une altération de la sélectivité des membranes. Une analyse XPS montre que ces modifications sont accompagnées d'un départ de la PVP en surface des fibres. Ces conclusions sont donc cohérentes avec les observations rapportées par les travaux cités précédemment.

Cette étude préliminaire montre par ailleurs que les propriétés mécaniques des membranes se trouvent affectées lors du traitement à pH 8, alors qu'elles restent inchangées à pH 12. Etant donné que l'analyse XPS révèle une élimination partielle de la PVP indépendante du pH, Rouaix et al. en déduisent que la PVP n'est pas impliquée de façon majeure dans la perte de propriétés mécaniques.

Dans le but de vérifier cette conclusion, les auteurs (*Rouaix et al. 2006*) comparent l'évolution de l'allongement à la rupture de deux membranes constituées d'un mélange PSf / PVP et de PSf seule, en contact avec une solution d'hypochlorite de $[CLT] = 29\,914$ ppm (soit 100 ppm d'acide hypochloreux $HClO$) à pH 10. Les résultats montrent une diminution de l'allongement à la rupture dans les deux cas, bien qu'elle soit moins importante dans le cas de la membrane constituée uniquement de PSf (chute respective de 35 % et 80 % après 4 jours d'immersion pour les membranes en PSf / PVP et PSf). Il est ainsi démontré que la dégradation de la PSf est directement responsable de la perte de tenue mécanique des membranes, bien que l'élimination de la PVP semble également jouer un rôle non négligeable (dont l'étude nécessiterait d'être approfondie).

Afin de déterminer l'influence du pH (et donc de la présence d'acide hypochloreux $HClO$ et de l'ion hypochlorite ClO^-), Rouaix et al. (*Rouaix et al. 2005 & 2006*) étudient également le comportement de membranes PSf / PVP au contact d'hypochlorite à pH 5, 7, 8, 10 et 12 (table I.5). Pour des immersions allant jusqu'à 128 jours, l'étude de l'évolution de la masse molaire moyenne de la PSf par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) révèle un mécanisme de rupture de chaînes de celle-ci pour les pH 8 et 10, alors qu'aucune modification significative de masse molaire n'est détectée aux pH 5, 7 et 12. Parallèlement, l'allongement à la rupture chute de façon plus importante aux pH 8 et 10. Les auteurs concluent donc à un mécanisme de dégradation de la PSf (non identifié) nécessitant la présence simultanée en solution de $HClO$ et ClO^- (cf. figure I.9).

Table I.5 – Concentrations en CLT, $HClO$ et ClO^- sélectionnées par Rouaix et al. en fonction du pH des solutions d'hypochlorite de sodium (*Rouaix et al. 2005 & 2006*)

	pH 5	pH 7	pH 8	pH 10	pH 12
$[ClO^-]$ (ppm)	0	30	300	29 814	400
$[HClO]$ (ppm)	100	100	100	100	0
$[CLT]$ (ppm)	100	130	400	29 914	400

En parallèle à ces travaux, Gaudichet-Maurin et Thominette présentent également une étude portant sur la dégradation de membranes d'UF en PSf / PVP et de films denses de PSf (*Gaudichet-Maurin et al. 2006*). En se basant sur les résultats apportés par Rouaix et al., ces auteurs décident de se placer à pH 8 car il permet d'atteindre des cinétiques de dégradation élevées sans augmenter de façon trop importante la $[CLT]$.

Une analyse par spectroscopie infrarouge en réflexion (ATR-IR) et par résonance magnétique nucléaire (RMN) permet à Gaudichet-Maurin et Thominette d'identifier le mécanisme d'action de l'hypochlorite sur la PVP à pH 8 comme étant une réaction radicalaire de dismutation engendrant des ruptures de chaînes. Ces conclusions rejoignent celles énoncées précédemment par Wienk et al. (figure I.13). D'autre part, la mise en évidence de l'apparition de groupements sulfonates par ATR-IR et RMN permet à Gaudichet-Maurin et Thominette de conclure à un mécanisme de rupture de chaînes de la PSf au niveau du groupement sulfone (figure I.15). L'apparition de groupements alcools et alcènes leur permet également d'avancer un mécanisme concourant, mettant en jeu le groupe isopropyle de la PSf, présenté en figure I.16.

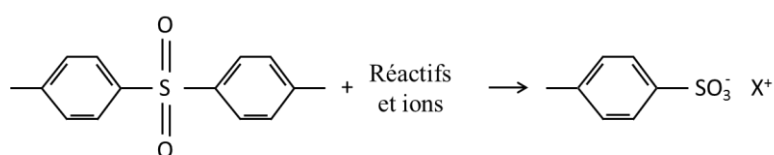


Figure I.15 – Rupture de chaîne de la PSf par oxydation au niveau du groupement sulfone (Gaudichet-Maurin et al. 2006)

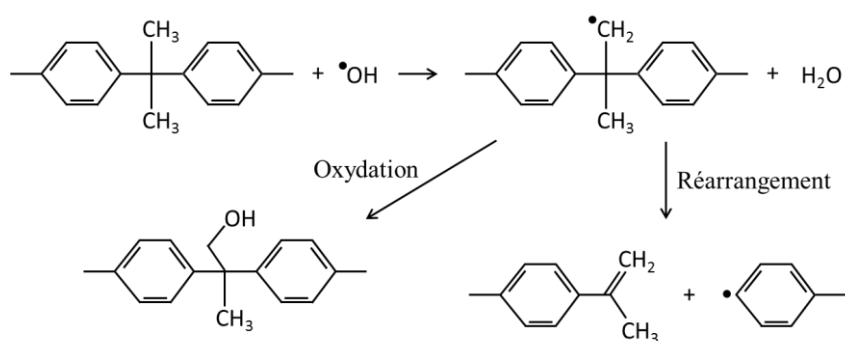
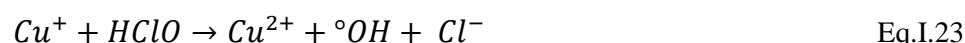
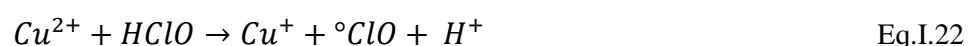
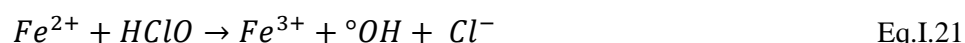
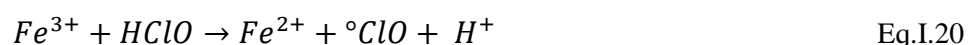


Figure I.16 – Mécanisme d'oxydation / réarrangement de la PSf au niveau du groupe isopropyle (Gaudichet-Maurin et al. 2006)

L'étude des propriétés mécaniques par tests de traction montre dans le cas des fibres, comme dans le cas des films autosupportés, une diminution prononcée de l'allongement à la rupture (perte de ductilité). Il est intéressant de noter que ce phénomène est jusqu'à quatre fois plus rapide dans le cas de fibres (poreuses) que dans le cas des films (denses). Pour les films de PSf, Gaudichet-Maurin et Thominette mettent en évidence l'existence d'une masse moléculaire critique (M_c) qui délimite une transition entre un comportement ductile et fragile. L'existence d'une telle masse molaire critique dans le cas de polymères amorphes est un phénomène bien connu et largement étudié dans la bibliographie (Mark 2004, Richaud et al. 2011). Cependant ce type d'évolution n'a pas été observé pour les membranes fibres creuses. D'après Gaudichet-Maurin et Thominette, l'absence d'une telle transition serait due à la porosité des fibres (Gaudichet-Maurin et al. 2006, Thominette et al. 2006).

En s'appuyant sur les résultats de Rouaix et al. et ceux de Gaudichet-Maurin et Thominette, Causserand et al. (*Causserand et al. 2006 & 2008*) démontrent l'origine radicalaire du mécanisme de dégradation de la PSf. Pour cela, un inhibiteur radicalaire est ajouté à la solution d'hypochlorite ($[CLT] = 130 \text{ ppm}$, pH 7) lors d'expériences de vieillissement d'une membrane PSf / PVP. Il en résulte une dégradation beaucoup moins sévère qu'en l'absence de cet inhibiteur. D'autre part, les auteurs démontrent que le mécanisme de dégradation des membranes est catalysé par l'introduction d'ions métalliques (Fe^{3+} et Cu^{2+}) dans la solution d'hypochlorite. En effet, ces ions métalliques réagiraient avec $HClO$, par une réaction de type Fenton, et conduiraient à la production de radicaux :



Plus récemment, Regula et al. étudient l'impact comparé de l'hypochlorite et d'une solution oxydante commerciale (P3-Oxysan ZS, Ecolab®) sur les propriétés d'une membrane PSf / PVP / PEG (*Regula et al. 2013*). Ils confirment le premier mécanisme de rupture de chaînes de la PSf proposé par Gaudichet-Maurin et Thominette, conduisant à l'apparition de groupements sulfonates (figure I.15), sans infirmer la possibilité d'une réaction ayant lieu au niveau du groupement isopropyle (figure I.16).

II.3.2.2.2 La polyethersulfone (PES)

En parallèle à leurs travaux sur la PSf, Gaudichet-Maurin et Thominette étudient également la stabilité de films denses et de membranes en polyethersulfone (PES) (*Gaudichet-Maurin et al. 2006, Thominette et al. 2006*). Dans les deux cas, une diminution de la masse molaire est mise évidence et corrélée à une perte de tenue mécanique des films et membranes. Etant donné la structure chimique de la PES, proche de celle de la PSf, Thominette et al. proposent, par analogie avec les résultats exposés précédemment, un mécanisme de rupture de chaînes de la PES identique à celui présenté en figure I.15 pour la PSf.

Gaudichet-Maurin propose cependant une analyse comparative des cinétiques de dégradation de la PSf et de la PES (basée sur l'évolution des propriétés mécaniques de films denses) et démontre que la PSf présente une réactivité bien plus marquée que la PES au regard de l'hypochlorite (*Gaudichet-Maurin et al. 2006*).

Arkhangelsky et al. publient par la suite une série d'études (*Arkhangelsky et al.¹ 2007, Arkhangelsky et al.² 2007*) portant sur l'impact de l'hypochlorite de sodium sur les propriétés de filtration et sur les propriétés macroscopiques de plusieurs membranes d'UF en AC, PVDF et PES. En tenant compte des résultats énoncés précédemment quant à l'influence du pH des solutions d'hypochlorite, Arkhangelsky

et al. font le choix de placer leurs études à un pH de 7.2 afin d'obtenir des concentrations en ClO^- et $HClO$ équivalentes.

Dans un premier temps, Arkhangelsky et al. réalisent une étude comparative de la stabilité des membranes en AC, PVDF et PES (Arkhangelsky et al.¹ 2007). Pour chaque polymère des indices d'une dégradation par rupture de chaînes sont mis en évidence par analyse ATR-IR et XPS. Cette dégradation conduit à une diminution linéaire de la contrainte à la rupture en fonction de la dose d'hypochlorite. Comme on pourrait s'y attendre (paragraphe I.5, table I.1), la cinétique de dégradation de l'AC apparaît beaucoup plus rapide que celles du PVDF et de la PES. Arkhangelsky et al. proposent la mesure de contrainte à la rupture comme indicateur macroscopique simple du degré d'avancement de la dégradation de la membrane.

Dans un second temps, Arkhangelsky et al. se concentrent sur l'étude de l'évolution des propriétés de membranes en PES / PVP en contact avec l'hypochlorite (Arkhangelsky et al.² 2007). Comme nous l'avons largement discuté précédemment, Arkhangelsky et al. confirment que l'immersion de la membrane dans une solution d'hypochlorite résulte en une élimination partielle de PVP, induisant une modification de la perméabilité et de la sélectivité de la membrane. Concernant la PES, d'après leur interprétation d'analyses XPS et ATR-IR, Arkhangelsky et al. concluent à un phénomène de rupture de chaînes engendrant l'apparition de groupements sulfonates, correspondant au mécanisme présenté en figure I.15. Il apparaît d'autre part une augmentation de l'hydrophilie pour des membranes ayant subi un traitement à l'hypochlorite. En considérant la suppression de la PVP, la logique voudrait que l'on obtienne une surface plus hydrophobe, mais Arkhangelsky et al. avancent l'hypothèse que l'ionisation partielle de la surface de la membrane (due au mécanisme de dégradation de la PES qui induit la formation de groupements $PhSO_3^-$) la rend plus hydrophile.

On peut également citer les travaux de Bégoïn et al. et ceux de Yadav et al. qui étudient l'action de l'hypochlorite sur des membranes d'UF en PES utilisées par l'industrie laitière (Bégoïn et al. 2006, Yadav et al. 2009 & 2010). Après avoir mis en évidence la stabilité d'une membrane PES en conditions extrêmes d'acidité (immersion dans HNO_3 1 mol L^{-1} – pH 0 – 50°C – durant 120 jours) et d'alcalinité (immersion dans $NaOH$ – pH 11.5 – 50°C – durant 120 jours), Bégoïn et al. comparent la réactivité de cette membrane lors d'une immersion dans une solution d'hypochlorite de sodium à pH 9 et 11.5. Dans le cas du vieillissement à pH 9, ils attribuent l'apparition d'une bande IR à 1 205 cm^{-1} à la rupture de la liaison C-S du groupement sulfone et à la formation de groupements $Ph-SO_2-Cl$ lors des ruptures de chaînes au sein de la PES. A pH 11.5, les auteurs rapportent également la dégradation des membranes, avec l'apparition de bandes IR non-attribuées, mais aucune bande en relation avec le mécanisme identifié à pH 9 n'est observée. Il est néanmoins à remarquer que les vieillissements à pH 9 et 11.5 n'ont pas été réalisés dans les mêmes conditions de concentrations et pour les mêmes durées ([CLT] = 200 ppm durant 4 mois pour pH 9 et [CLT] = 7 600 ppm durant 2 mois pour pH 11.5).

De même, Yadav et al. montrent une influence prononcée du pH de la solution d'hypochlorite sur des membranes en PES. Une première étude à pH 9 et 12 (Yadav *et al.* 2009) permet de mettre en évidence la présence de chlore et l'apparition de fissures en surface uniquement à pH 9. Pour les deux valeurs de pH étudiées, les auteurs attribuent l'apparition d'une bande à $1\,034\text{ cm}^{-1}$ en ATR-IR à la formation d'acides sulfoniques. Ce qui confirme les résultats de Thominet et al. et Akhangelsky et al. quant à la rupture de chaînes se produisant au niveau des liaisons C-S de la PES. Cependant, Yadav et al. expliquent la présence de chlore (et l'absence de sodium) en surface de la membrane après traitement à l'hypochlorite par une étape supplémentaire lors de laquelle les groupements sulfonates sont convertis en groupements acides sulfoniques et chlorophényles. La figure I.17 représente le mécanisme global proposé par Yadav.

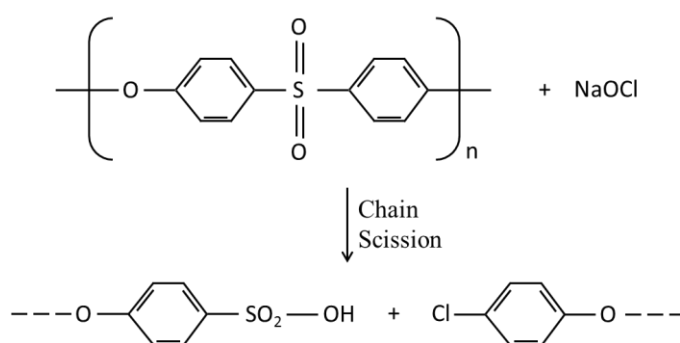


Figure I.17 – Mécanisme de réaction de rupture de chaînes de la PES (Yadav *et al.* 2009)

Ces résultats, combinés à ceux d'une seconde étude portant sur les propriétés de filtration des mêmes membranes PES (Yadav *et al.* 2010), permettent à Yadav et al. de conclure que l'hypochlorite agit sur la PES de la façon suivante :

- L'hypochlorite entraîne des ruptures de chaînes au sein de la PES
- Ces ruptures de chaînes entraînent l'apparition locale de micro-défauts
 - Des pores plus larges sont révélés
 - La perméabilité à l'eau augmente
 - La rétention de protéines diminue
- Le mécanisme de scission de la PES modifie les interactions protéines / PES, il en résulte un colmatage plus important.

Yadav et al. ne donnent cependant aucune information quant à la possible présence de PVP dans la composition des membranes étudiées. La présence initiale de PVP et le départ partiel de celle-ci lors du contact avec l'hypochlorite pourrait en effet engendrer les phénomènes d'augmentation de perméabilité et d'altération de sélectivité observés et attribués ici à la dégradation de la PES.

II.3.3 Vieillessement de membranes sous contraintes

Comme énoncé précédemment, la très grande majorité des études sur le vieillissement des membranes s'attache à caractériser la dégradation chimique de celles-ci en milieu réactif. La bibliographie portant sur l'endommagement de membranes sous contraintes est beaucoup plus limitée.

On peut tout de même noter que l'équipe de Childress et al. a étudié l'influence de la structure poreuse de la membrane et du type d'empotage de différentes fibres (*Childress et al. 2005*). Il est montré, en comparant le comportement de plusieurs fibres de structures poreuses différentes, que, sous contraintes équivalentes, une fibre asymétrique présente une probabilité de rupture plus importante qu'une fibre symétrique. D'autre part, une simulation des contraintes et déplacements subis par des fibres au sein d'un module (à l'aide du logiciel d'analyse d'éléments finis ADINA) met en évidence des concentrations de contraintes pouvant entraîner une probabilité de rupture plus importante au niveau de l'empotage.

La seule étude essayant de combiner dégradation chimique en milieu réactif et application de contraintes est publiée par Zondervan et al. Ces travaux visent à déterminer l'influence de quatre facteurs sur l'intégrité mécanique de fibres creuses PES d'UF soumises à des diracs de pression hydrodynamique en rétro-filtration (figure I.18) dans de l'eau ou dans une solution d'hypochlorite de sodium (*Zondervan et al.² 2007*).

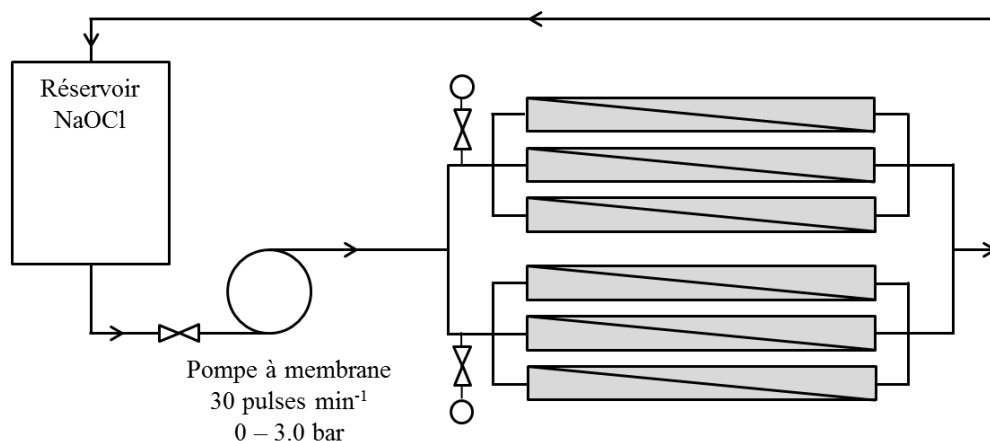


Figure I.18 – Générateur d'impulsions de pression hydraulique (*Zondervan et al.² 2007*)

Ces facteurs sont :

- L'amplitude des diracs de pression hydraulique imposés (0.5 ou 2.0 bar)
- Le nombre de diracs imposés (100 000 ou 300 000)
- La concentration en hypochlorite ([CLT]: 0 ou 1 000 ppm)
- L'état de colmatage des fibres (module colmaté ou non)

Les résultats montrent que l'état de colmatage et que le nombre de diracs imposés, ainsi que la combinaison de ces deux facteurs impactent de façon importante l'intégrité des fibres. En revanche, celle-ci n'est pas affectée significativement par l'hypochlorite de sodium et l'amplitude des diracs. Ces résultats permettent de mettre en évidence un endommagement d'origine mécanique que l'on pourrait assimiler à un phénomène de fatigue de la matrice polymère. Cependant il est important de noter que lors de cette étude les expositions à l'hypochlorite ont été réalisées à pH 11.5. Or, il a été établi par les études précédemment abordées (*Rouaix et al. 2006, Bégoïn et al. 2006, Yadav et al. 2009*) que, dans cette gamme de pH, PSU et PES ne subissent pas de dégradation importante au contact de l'hypochlorite. Une étude à pH 8 aurait permis de mettre en évidence un éventuel effet combiné de dégradation chimique et endommagement mécanique.

III Conclusions

Au terme de cette étude bibliographique, il apparaît que la mise en œuvre du procédé d'UF induit nécessairement le vieillissement de membranes au cours de leur utilisation. D'un point de vue industriel, la résolution de la problématique de l'endommagement des membranes présente donc un intérêt certain. Les travaux publiés jusqu'ici et rapportés dans cette étude bibliographique s'accordent globalement sur les évolutions observées au niveau des performances de membranes d'UF. La tendance générale est une augmentation de la perméabilité, accompagnée d'une détérioration de la sélectivité lors de la mise en contact avec une solution d'hypochlorite. D'autre part, les propriétés mécaniques sont généralement affectées par la dégradation et le pH de la solution d'hypochlorite apparaît comme un paramètre prépondérant en ce qui concerne l'amplitude de ces évolutions.

Cependant, dans le cas de membranes constituées de PES / PVP, de nombreuses questions restent ouvertes :

En effet, un certain nombre d'études (*Wienk et al. 1995, Xu et al. 1999, Qin et al. 2005*) attribuent les évolutions des propriétés macroscopiques des membranes à l'instabilité des additifs (et en particulier de la PVP), en opposition à des travaux (*Arkhangelsky et al.¹ 2007, Yadav et al. 2009 & 2010*) qui expliquent ces modifications du fait de la dégradation du polymère structural (PSf ou PES). Comme semblent déjà le suggérer les résultats de certains auteurs (*Wolff et al. 2004, Rouaix et al. 2006, Arkhangelsky et al.² 2007*), les changements macroscopiques observables sont probablement imputables aux dégradations combinées du polymère structural et de l'additif.

Plusieurs mécanismes de dégradation sont avancés, aussi bien pour les polymères structuraux que pour les additifs. En ce qui concerne les membranes PES / PVP, la validation et l'importance relative de chacun de ces mécanismes, qui semblent être dépendants du pH, n'a pas encore été clairement établie. Une étude approfondie des modifications chimiques du système PES / PVP induites par l'hypochlorite reste donc à réaliser.

De façon générale, il apparaît également nécessaire de pouvoir corréler les modifications chimiques de chacun de ces polymères aux évolutions macroscopiques de la membrane afin de pouvoir proposer des stratégies permettant d'augmenter la longévité des membranes d'UF en fonctionnement. Cet ensemble de points sera abordé dans le chapitre III.

Même si la totalité des études citées précédemment s'accorde à dire que l'exposition à une solution d'hypochlorite entraîne une augmentation importante de perméabilité, l'impact sur la distribution de taille de pores de la peau sélective et donc sur la sélectivité des membranes reste à être quantifié. Le chapitre IV proposera donc une étude approfondie de l'évolution de la sélectivité des membranes ainsi que de leurs interactions avec diverses molécules modèles suite à leur immersion dans *NaOCl*.

D'autre part, des différentiels de pressions peuvent raisonnablement induire une dégradation de la membrane mais très peu d'informations sont disponibles à ce sujet. Nous nous proposons donc d'analyser, à l'échelle moléculaire et macroscopique, l'impact de l'application de contraintes mécaniques et hydrodynamiques. Afin de se rapprocher des conditions opératoires réelles, l'éventuelle synergie existant entre ces contraintes et le contact avec une solution d'hypochlorite doit également être envisagée.

Dans le but d'estimer la durée de vie des membranes en opération sur site de production d'eau potable, il apparaît également nécessaire de pouvoir relier l'avancement de la dégradation des membranes en laboratoire et en conditions réelles. Pour ce faire, la dose d'hypochlorite, qui représente la concentration en chlore libre total de la solution d'hypochlorite que multiplie le temps de contact des membranes, est le paramètre le plus largement utilisé par les études que nous avons présentées. Deux hypothèses sont alors implicitement formulées : (1) les dégradations induites par des expositions intermittentes à une solution d'hypochlorite sur une longue période de temps sont additives et (2) l'avancement de la dégradation est uniquement gouverné par la dose d'hypochlorite à laquelle les membranes sont exposées. La validité de l'hypothèse (2), communément acceptée, est cependant loin d'être triviale (*Regula et al. 2013*), et nécessite d'être vérifiée pour différentes concentrations en chlore libre total.

Enfin, à notre connaissance, aucune étude n'aborde la représentativité des dégradations imposées en laboratoire en comparaison aux vieillissements observés en conditions d'usage réel, sur site de production. La validation des protocoles de vieillissement accélérés et des phénomènes observés en laboratoire sera donc à envisager par la comparaison avec des fibres prélevées sur site d'exploitation. Ces questions seront traitées dans le chapitre V.

Le chapitre suivant est quant à lui consacré à la description des méthodes et techniques expérimentales. Il présente les protocoles de vieillissement mis en place ainsi qu'une explication détaillée des caractérisations physico-chimiques réalisées lors de cette étude.

Liste des références bibliographiques

- (Adam et al. 1999) L.C. Adam, G. Gordon, Hypochlorite ion decomposition: Effects of temperature, ionic strength and chloride ion, Amer. Chem. Soc. – Inorg. Chem. 38 (1999) 1299-304.
- (AFNOR 1981) Norme AFNOR NF T 72-101, Mars 1981
- (AFNOR 2002) Norme AFNOR NF EN 556-1, Février 2002
- (Ahmad et al. 2002) A.L. Ahmad, N. Ibrahim, Automated electrophoretic membrane cleaning for dead-end microfiltration and ultrafiltration, Sep. and Purif. Tech. 29.2 (2002) 105-112
- (Aimar 2006) P. Aimar, Filtration Membranaire – Mise en Œuvre et Performances, Tech. Ing. J 2 793 (2006)
- (Aimar et al.¹ 2010) P. Aimar, P. Bacchin, A. Maurel, Filtration Membranaire – Mécanismes de Transfert, Tech. Ing. J 2 789 (2010)
- (Aimar et al.² 2010) P. Aimar, P. Bacchin, A. Maurel, Filtration Membranaire – Perméabilité et Sélectivité, Tech. Ing. J 2 790 (2010)
- (Amy 2008) G. Amy, Fundamental understanding of organic matter fouling of membranes, Desalination 231 (2008) 44-51
- (Arahman et al. 2008) N. Arahman, T. Maruyama, T. Sotani, H. Matsuyama, Effect of Hypochlorite Treatment on Performance of Hollow Fiber Membrane Prepared from Polyethersulfone / N-Methyl-2-Pyrrolidone / Tetronic 1307 Solution, J. of Appl. Polym. Sci. 110 (2008) 687-694
- (Arkhangelsky et al.¹ 2007) E. Arkhangelsky, D. Kuzmenko, N.V. Gitis, M. Vinogradov, S. Kuiry, V. Gitis, Hypochlorite Cleaning Causes Degradation of Polymer Membranes, Tribol. Lett. 28 (2007) 109-116
- (Arkhangelsky et al.² 2007) E. Arkhangelsky, D. Kuzmenko, V. Gitis, Impact of Chemical Cleaning on Properties and Functioning of Polyethersulfone Membranes, J. of Memb. Sci. 305 (2007) 176-184
- (Bégoin et al. 2006) L. Bégoin, M. Rabiller-Baudry, B. Chaufer, M.C. Hautbois, T. Doneva, Ageing of PES Industrial Spiral-Wound Membranes in Acid Whey UF, Desalination 192 (2006) 25-39
- (Cai et al. 2009) M. Cai, S. Wang, Y. Zheng, H. Liang, Effects of ultrasound on ultrafiltration of Radix astragalus extract and cleaning of fouled membrane, Sep. and Purif. Tech. 68.3 (2009) 351-356

- (Causserand *et al.* 2006) C. Causserand, S. Rouaix, J.P. Lafaille, P. Aimar, Degradation of polysulfone membranes due to contact with bleaching solution, *Desalination* 199 (2006) 70-72
- (Causserand *et al.* 2008) C. Causserand, S. Rouaix, J.P. Lafaille, P. Aimar, Ageing of polysulfone membranes in contact with bleach solution: Role of radical oxidation and of some dissolved metal ions, *Chem. Eng. Process: Process Intensif.* 47 (2008) 48-56
- (Chai *et al.* 1999) X. Chai, T. Kobayashi, N. Fujii, Ultrasound-associated cleaning of polymeric membranes for water treatment, *Sep. and Purif. Tech.* 15.2 (1999) 139-146
- (Childress *et al.* 2005) A.E. Childress, P. Le-Clech, J.L. Daugherty, C. Chen, G.L. Leslie, Mechanical Analysis of Hollow Fiber Membrane Integrity in Water Reuse Applications, *Desalination* 180 (2005) 5-14
- (Deborde *et al.* 2008) M. Deborde, U. Gunten, Reactions of Chlorine with Inorganic and Organic Compounds during Water Treatment – Kinetics and Mechanisms: A Critical Review, *Water Res.* 42 (2008) 13-51
- (De Souza *et al.* 2013) N. P. De Souza, O. D. Basu, Comparative analysis of physical cleaning operations for fouling control of hollow fiber membranes in drinking water treatment, *J. of Memb. Sci.* 436 (2013) 28-35
- (Durliat *et al.* 1997) G. Durliat, J.L. Vignes, J.N. Joffin, L'eau de Javel sa chimie et son action biochimique. *Bulletin de l'union des physiciens* 91 (1997) 451-471
- (Epstein *et al.* 1962) J. A. Epstein, M. Lewin, Kinetics of the oxidation of cotton with hypochlorite in the pH range 5–10, *J. of Polym. Sci.* 58.166 (1962) 991-1008
- (Fayolle *et al.* 2005) B. Fayolle, J. Verdu, Vieillessement Physique des Matériaux Polymères, *Tech. Ing. AM* 3 150 (2005)
- (Fukatsu *et al.* 2001) K. Fukatsu, S. Kokot, Degradation of poly(ethylene oxide) by electro-generated active species in aqueous halide medium, *Polym. Degrad. and Stab.* 72 (2001) 353-359
- (Gao *et al.* 2011) W. Gao, H. Liang, J. Ma, M. Han, Z. Chen, Z. Han, G. Li, Membrane Fouling Control in UF Technology for Drinking Water Production: a Review, *Desalination* 272 (2011) 1-8
- (Gaudichet-Maurin *et al.* 2006) E. Gaudichet-Maurin, F. Thominet, Ageing of PSU Ultrafiltration Membranes in Contact with Bleach Solutions, *J. of Memb. Sci.* 282 (2006) 198-204
- (Gedde 1995) U.W. Gedde, *Polymer Physics*, Chapman & Hall, UK, 1995

- (*Gijsbertsen-Abrahamse et al. 2006*) A.J. Gijsbertsen-Abrahamse, E.R. Cornelissen, J.A.M.H. Hofman, Fiber Failure Frequency and Causes of Hollow Fiber Integrity Loss, *Desalination* 194 (2006) 251-258
- (*Holst 1954*) G. Holst, The Chemistry of Bleaching and Oxidizing Agents, *Chem. Rev.* (1954) 169-194
- (*Idris et al. 2007*) A. Idris, N.M. Zain, M.Y. Noordin, Synthesis, characterization and performance of asymmetric polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes with polyethylene glycol of different molecular weights as additives, *Desalination* 207 (2007) 324-339
- (*Johnson et al. 2002*) W. Johnson, T. Mac Cormick, Issues of Operational Integrity in Membrane Drinking Water Plants, IWA/MDIW proceedings (2002) 127-134
- (*Jones et al. 2001*) K.L. Jones, C.R. O'Melia, Ultrafiltration of Protein and Humic Substances: Effect of Solution Chemistry on Fouling and Flux Decline, *J. of Memb. Sci.* 193 (2001) 163-173
- (*Kobayashi et al. 2003*) T. Kobayashi, T. Kobayashi, Y. Hosaka, N. Fujii, Ultrasound-enhanced membrane-cleaning processes applied water treatments: influence of sonic frequency on filtration treatments, *Ultrasonics* 41.3 (2003) 185-190
- (*Kouti et al. 2002*) K. Kouti, B. Kunst, RO and NF Membrane Fouling and Cleaning and Pore Size Distribution Variations, *Desalination* 150 (2002) 113-120
- (*Kraft et al. 1999*) A. Kraft, M. Stadelmann, M. Blaschke, D. Kreysig, B. Sandt, F. Schroder, J. Rennau, Electrochemical water disinfection Part I: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions, *J. of Appl. Electrochem.* 29 (1999) 861-868
- (*Kruithof et al. 2002*) J.C. Kruithof, P.C. Kamp, H.C. Folmer, Membrane Integrity Monitoring at the UF/RO Heemskerk Plant, IWA/MDIW proceedings (2002) 135-142
- (*Lafreniere et al. 1987*) L.Y. Lafreniere, F.D.F. Talbot, T. Matsuura, S. Sourirajan, Effect of polyvinylpyrrolidone additive on the performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2385-2389
- (*Levitsky et al. 2011*) I. Levitsky, A. Duek, E. Arkhangelsky, D. Pinchev, T. Kadoshian, H. Shetrit, R. Naim, V. Gitis, Understanding the oxidative cleaning of UF membranes, *J. of Memb. Sci.* 377 (2011) 206-213
- (*Marchese et al. 2003*) J. Marchese, M. Ponce, N.A. Ochoa, P. Prádanos, L. Palacio, A. Hernández, Fouling Behavior of Polyethersulfone UF Membranes made with Different PVP, *J. of Memb. Sci.* 211 (2003) 1-11

- (Mark 2004) H.F. Mark, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, Inc., USA, 2004
- (Maurel 1988) A. Maurel, Osmose Inverse et Ultrafiltration – Technologie et Applications, Tech. Ing. J 2 796 (1988)
- (Morris 1966) J.C. Morris, The acid ionization constant of HClO from 5 to 35°C, J. of Phys. Chem. 70 (1966) 3789-3805
- (Mousa et al. 2007) H.A. Mousa, S.A. Al-Hitmi, Treatability of Wastewater and Membrane Fouling, Desalination 217 (2007) 65-73
- (Nabe et al. 1997) A. Nabe, E. Staude, G. Belfort, Surface Modification of Polysulfone UF Membranes and Fouling by BSA Solutions, J. of Memb. Sci. 133 (1997) 57-72
- (Nishiura et al. 1999) T. Nishiura, S. Nishijima, T. Okada, Creep behavior of epoxy resin during irradiation at cryogenic temperature, Radiat. Phys. Chem. 56 (1999) 605-609
- (OMS 1996) Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Geneva, 1996
- (Oxtoby 2007) S. Oxtoby, Experiences in Integrity Testing Ultrafiltration Membranes at a Large Potable Water Treatment Works, IWA/MDIW proceedings (2002) 17-24
- (Patel et al. 1974) K.F. Patel, H.U. Mehta, H.C. Srivastava, Kinetic and mechanism of oxidation of starch with sodium hypochlorite, J. of Appl. Polym. Sci. 18 (1974) 389-399
- (Piccirelli et al. 1999) N. Piccirelli, M. Shanahan, The Influence of Creep Conditions on the Macromolecular Structure of an Epoxy-imide, Polymer 40 (1999) 1333-1340
- (Porcelli et al. 2010) N. Porcelli, S. Judd, Chemical cleaning of potable water membranes: A review, Sep. and Purif. Tech. 71 (2010) 137-143
- (Qin et al. 2002) J.J. Qin, F.S. Wong, Hypochlorite Treatment of Hydrophilic Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes for High Fluxes, Desalination 146 (2002) 307-309
- (Qin et al. 2004) J.J. Qin, Y.M. Cao, Y.Q. Li, Y. Li, M.H. Oo, H. Lee, Hollow fibre ultrafiltration membranes made from blend of PAN and PVP, Sep. and Purif. Tech. 36 (2004) 149-155
- (Qin et al. 2005) J.J. Qin, M.H. Oo, Y. Li, Development of High Flux Polyethersulfone Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes from a Low Critical Solution Temperature Dope via Hypochlorite Treatment, J. of Memb. Sci. 247 (2005) 137-142

(*Qin et al.¹ 2003*) J.J. Qin, F.S. Wong, Y. Li, Y.T. Liu, A high flux ultrafiltration membrane spun from PSU/PVP(K90)/DMF/1,2-propanediol, J. of Memb. Sci. 211 (2003) 139-147

(*Qin et al.² 2003*) J.J. Qin, L. Ying, L.S. Lee, H. Lee, Cellulose acetate hollow fiber ultrafiltration membranes made from CA/PVP 360 K/NMP/water, J. Memb. Sci. 218 (2003) 173-183

(*Regula et al. 2013*) C. Regula, E. Carretier, Y. Wyart, M. Sergent, G. Gésan-Guizieu, D. Ferry, A. Vincent, D. Boudot, P. Moulin, Ageing of ultrafiltration membranes in contact with sodium hypochlorite and commercial oxidant: Experimental designs as a new ageing protocol, Sep. and Purif. Tech. 103 (2013) 119-138

(*Remigy et al. 2007*) J.C. Remigy, S. Desclaux, Filtration Membranaire – Présentation des Membranes et Modules, Tech. Ing. J 2 791 (2007)

(*Richaud et al. 2011*) E. Richaud, J. Verdu, Mécanismes de Dégradation, Tech. Ing. AM 3 151 v2 (2011)

(*Roesink 1989*) H.D.W. Roesink, Microfiltration membrane development and module design, Thèse de doctorat de l'Université de Twente (1989)

(*Roesink et al. 1991*) H.D.W. Roesink, M.A.M. Beerlage, W. Potman, T. Boomgaard, M.H.V. Mulder, C.A. Smolders, Characterization of New Membrane Materials by means of Fouling Experiments Adsorption of BSA on PEI-PVP Membranes, Coll. and Surf. 55 (1991) 231-243

(*Rouaix et al. 2004*) S. Rouaix, C. Causserand, P. Aimar, Study of hollow-fiber membrane ageing due to chemical cleanings, Proceedings of the 9th World Filtration Congress, New Orleans, USA, 2004

(*Rouaix 2005*) S. Rouaix, Caractérisation et Etude du Vieillessement d'une Membrane d'Ultrafiltration, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III (2005)

(*Rouaix et al. 2006*) S. Rouaix, C. Causserand, P. Aimar, Experimental Study of the Effects of Hypochlorite on PSU Membranes Properties, J. of Memb. Sci. 277 (2006) 137-147

(*Rudolf et al. 1995*) M. Rudolf, I. Rousar, J. Krysa, Cathodic reduction of hypochlorite during reduction of dilute sodium chloride solution, J. of Appl. Electrochem. 25 (1995) 155-165

(*DGSESC 2009*) Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : document technique – Le chlore. Bureau de l'eau, de l'air et des changements climatiques. Direction Générale de la Santé Environnementale et de la Sécurité des Consommateurs, Santé Canada, Ottawa (Ontario), 2009

(*Scaffaro et al. 2008*) R. Scaffaro, N.T. Dintcheva, F.P. La Minta, A New Equipment to Measure the Combined Effects of Humidity, Temperature, Mechanical Stress and UV Exposure on the Creep Behavior of Polymers, Polym. Test. 27 (2008) 49-54

- (Schmorak *et al.* 1961) J. Schmorak, D. Meizler, M. Lewin, A kinetic study of the mild oxidation of wheat starch by sodium hypochlorite in the alkaline pH range, *J. of Polym. Sci.* 49 (1961) 203-216
- (Scott 1995) K. Scott, *Handbook of Industrial Membranes*, 1st ed. Elsevier, UK, 1995
- (Shen *et al.* 1972) H.K. Shen, J.L. Rutherford, Flow Behavior of Nylon-Epoxy Adhesive, *Mat. Sci. Eng.* 9 (1972) 323-331
- (Sourni-Saquet 1999) A. Sourni-Saquet, Apport des Microélectrodes pour le Dosage de Chlore par Méthode Ampérométrique : Etude de la Réduction de l'Acide Hypochloreux en Milieu Aqueux Peu Conducteur, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III (1999)
- (Susanto *et al.* 2008) H. Susanto, H. Arafat, E.M.L. Janssen, M. Ulbricht, UF of Polysaccharide-Protein Mixtures: Elucidation of Fouling Mechanisms and Fouling Control by Membrane Surface Modification, *Sep. and Purif. Tech.* 63 (2008) 558-565
- (Susanto *et al.* 2009) H. Susanto, M. Ulbricht, Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives, *J. of Memb. Sci.* 327 (2009) 125-135
- (Tarazaga *et al.* 2006) C.C. Tarazaga, M.E. Campderrós, A.P. Padilla, Physical cleaning by means of electric field in the ultrafiltration of a biological solution, *J. of Memb. Sci.* 278.1-2 (2006) 219-224
- (Tyler 2004) D.R. Tyler, Mechanistic Aspects of the Effect of Stress on the Rate of Photochemical Degradation Reactions in Polymers, *J. of Macromol. Sci., Part C, Polym. Rev.* 44 (2004)
- (Thominette *et al.* 2006) F. Thominette, O. Farnault, E. Gaudichet-Maurin, C. Machinal, J.C. Schrotter, Ageing of PES Ultrafiltration Membranes in Hypochlorite Treatment, *Desalination* 200 (2006) 7-8
- (Verdu 1984) J. Verdu, *Vieillessement des plastiques*, AFNOR Technique, Edition Eyrolles, 1984
- (Verdu 2002) J. Verdu, Différents Types de Vieillessement Chimique des Plastiques, *Tech. Ing. AM* 3 152 (2002)
- (Wang *et al.* 2005) Y. Wang, T. Wang, Y. Su, F. Peng, H. Wu, Z. Jiang, Remarkable reduction of irreversible fouling and improvement of permeation properties of polyethersulfone ultrafiltration membrane by blending with Pluronic F127, *Langmuir* 21.25 (2005) 11856-11862
- (Whistler *et al.* 1957) R.L. Whistler, R. Schweiger, Oxidation of amylopectin with hypochlorite at different hydrogen ion concentrations, *J. of Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 6460-6464

(Wienk 1993) I.M. Wienk, Ultrafiltration membranes from polymer blend, Thèse de doctorat de l'Université de Twente (1993)

(Wienk *et al.* 1995) I.M. Wienk, E.E.B. Meuleman, Z. Borneman, T. Boomgaard, C.A. Smolders, Chemical treatment of membranes of a polymer blend: Mechanism of the reaction of hypochlorite with poly(vinyl pyrrolidone), J. of Polym. Sci. 33 (1995) 49-54

(Wolff *et al.* 2004) S.H. Wolff, A.L. Zydney, Effect of Bleach on the Transport Characteristics of Polysulfone Hemodialyzers, J. of Memb. Sci. 243 (2004) 389-399

(Xu *et al.* 1999) Z.L. Xu, T.S. Chung, Y. Huang, Effect of polyvinylpyrrolidone molecular weight on morphology, oil / water separation, mechanical and thermal properties of polyetherimide / polyvinylpyrrolidone hollow fiber membranes, J. of Appl. Polym. Sci. 74 (1999) 2220-2233

(Yadav *et al.* 2009) K. Yadav, K. Morison, M.P. Staiger, Effects of Hypochlorite Treatment on the Surface Morphology and Mechanical Properties of PES UF Membranes, Polym. Degrad. and Stab. 94 (2009) 1955-1961

(Yadav *et al.* 2010) K. Yadav, K.R. Morison, Effects of Hypochlorite Exposure on Flux through PES UF Membranes, Food and Bioprod. Process. 88 (2010) 419-424

(Yi *et al.* 2010) Z. Yi, L. Zhu, Y. Xu, Y. Zhao, X. Ma, B. Zhu, Polysulfone-based Amphiphilic Polymer for Hydrophilicity and Fouling-Resistant Modification of Polyethersulfone Membranes, J. of Memb. Sci. 365 (2010) 25-33

(Zeman *et al.* 1996) L.J. Zeman, A.L. Zydney, Microfiltration and Ultrafiltration - Principles and Applications, Marcel Dekker, New York, 1996

(Zhao *et al.* 2008) W. Zhao, Y. Su, C. Li, Q. Shi, X. Ning, Z. Jiang, Fabrication of antifouling polyethersulfone ultrafiltration membranes using Pluronic F127 as both surface modifier and pore-forming agent, J. of Memb. Sci. 318 (2008) 405-412

(Zondervan *et al.*¹ 2007) E. Zondervan, B. Roffel, Evaluation of different cleaning agents used for cleaning ultrafiltration membranes fouled by surface water, J. of Memb. Sci. 304 (2007) 40-49

(Zondervan *et al.*² 2007) E. Zondervan, A. Zwijnenburg, B. Roffel, Statistical Analysis of Data from Accelerated Ageing Tests of PES UF Membranes, J. of Memb. Sci. 300 (2007) 111-116

(Zou *et al.* 2011) L. Zou, I. Vidalis, D. Steele, A. Michelmores, S. P. Low, J.Q.J.C. Verberk, Surface Hydrophilic Modification of RO Membranes by Plasma Polymerization for Low Organic Fouling, J. of Memb. Sci. 369 (2011) 420-428

Chapitre II – Méthodes et techniques expérimentales

CHAPITRE II – METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I	Matériaux étudiés.....	51
I.1	Membranes Hydranautics®	51
I.2	Polymères modèles	52
II	Protocoles de vieillissement en laboratoire.....	52
II.1	Les différents agents chimiques	52
II.2	L'hypochlorite de sodium	53
II.3	Modes de contact	54
II.3.1	Immersion statiques	54
II.3.2	Immersion statiques sous contraintes mécaniques	54
II.3.3	Mise en contact sur pilote.....	55
II.3.3.1	Principe de fonctionnement	55
II.3.3.2	Conditions opératoires.....	56
II.4	Récapitulatif des conditions de vieillissement en laboratoire	57
III	Méthodes de caractérisation des membranes.....	58
III.1	Morphologie.....	58
III.2	Propriétés mécaniques.....	59
III.2.1	Essais de traction uniaxiale	59
III.2.2	Mesures de pression d'éclatement.....	59
III.3	Evaluation des performances en filtration.....	60
III.3.1	Perméabilité hydraulique.....	61
III.3.2	Rétention de molécules modèles	61
III.3.3	Mesures de pression d'apparition de la première bulle	62
III.3.4	Propension au colmatage.....	63
III.4	Caractère hydrophile / hydrophobe	64
III.5	Abrasion des membranes pour la réalisation d'analyses en profondeur	65
III.6	Compositions chimique et moléculaire des matériaux membranaires	65
III.6.1	Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR-IR).....	65
III.6.2	Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)	66
III.6.3	Chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	66
III.6.4	Microscopie à force atomique (AFM) mode VITA.....	67
IV	Méthodes de caractérisation des solutions et des bains de vieillissement	67
IV.1	Méthodes de détermination des concentrations.....	67
IV.1.1	Spectrophotométrie UV-Visible.....	67
IV.1.1.1	Méthode de détermination de la concentration en CLT.....	68
IV.1.1.2	Méthode de détermination de la concentration en BSA	68
IV.1.2	Mesure de carbone organique total (COT).....	69
IV.1.3	Chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	69
IV.2	Mise en évidence de radicaux libres en solution.....	71
IV.2.1	Ajout de 2-méthylpropan-2-ol (<i>tBuOH</i>).....	71

IV.2.2	Analyse de $NaOCl$ par résonnance paramagnétique électronique (EPR)	71
V	Conclusion.....	75
	Liste des références bibliographiques	76

Ce chapitre a pour but de présenter les membranes et polymères qui font l'objet de cette étude, ainsi que les diverses techniques de caractérisation mises en œuvre pour en évaluer la dégradation. Nous détaillerons également les protocoles et les conditions utilisés afin de réaliser les vieillissements en laboratoire.

I Matériaux étudiés

I.1 Membranes Hydranautics®

Les membranes choisies pour ces travaux sont des fibres creuses de haute UF, extraites de modules HYDRAcap60 fabriqués par Hydranautics®. Les membranes sont fournies par Véolia Environnement sous la forme de faisceaux préalablement extraits des modules et conditionnés hermétiquement dans une solution aqueuse de bisulfite de sodium ($\text{NaHSO}_3 - 1 \text{ g L}^{-1}$).

Les modules HYDRAcap60 sont utilisés par Véolia Environnement sur divers sites de production d'eau potable en France à l'international. Quatre types d'échantillons de membranes nous ont été fournis : un faisceau extrait d'un module neuf et trois faisceaux prélevés sur des modules provenant de deux sites de production d'eau potable différents.

Les membranes sont constituées principalement de PES. En addition de ce polymère structural, des analyses par ATR-IR ont permis de déceler la présence de PVP dans la composition de la membrane neuve. La quantité exacte de PVP contenue dans les membranes est inconnue, mais de nombreuses fibres commerciales contiennent des taux de PVP de l'ordre de 2 à 10 wt % (Rouaix 2005).

Les données techniques fournies par Hydranautics® sont présentées en intégralité en annexe 1 et la table II.1 rapporte les principales caractéristiques ayant un intérêt particulier pour notre étude.

Table II.1 – Principales caractéristiques des membranes contenues dans les modules HYDRAcap60

Composition	Polyethersulfone hydrophilisé
Diamètre interne (m)	$8 \cdot 10^{-4}$
Diamètre externe (m)	$1.4 \cdot 10^{-3}$
Mode d'utilisation	Filtration Interne-Externe
PTM maximale (bar)	1.4
$\frac{L_P}{\mu_{20}}$ ($\text{L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$)	59 – 145
MWCO (g mol^{-1})	150 000
Dose maximale de NaOCl (ppm h)	200 000

Il est à noter que les données rendues publiques par Hydranautics[®], en particulier concernant la composition et le seuil de coupure, ne renseignent que partiellement sur les propriétés initiales des membranes. En effet, aucune indication n'est donnée quant à la nature et la quantité des additifs utilisés afin d'hydrophiliser la PES ou sur le type de traceur employé afin de déterminer le *MWCO*. Une caractérisation détaillée des propriétés initiales de ces membranes sera donc réalisée dans les chapitres suivants.

I.2 Polymères modèles

Afin d'étudier plus finement l'impact de l'hypochlorite sur les structures moléculaires des polymères constitutifs de la membrane, l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) a sélectionné deux polymères modèles afin d'en réaliser des films denses (*Prulho 2013*). La PES a été fournie par Sigma Aldrich et la PVP par Scientific Polymer Products (SP²). Ces polymères présentent respectivement des masses molaires en poids (M_w) de 37 000 g mol⁻¹ et 360 000 g mol⁻¹.

L'ICCF a réalisé différents films modèles par voie liquide. Le solvant utilisé afin de mélanger la PES et la PVP est le N,N-diméthylformamide (DMF), fourni par Sigma Aldrich. Des films denses de PES pure et de mélanges PES / PVP (5, 20 et 50 wt %) ont été mis en forme sur un banc d'enduction (*Prulho 2013*). La PVP étant un polymère hydrosoluble, il n'est pas possible d'immerger des films constitués uniquement de PVP dans des solutions aqueuses. Sa stabilité au regard de l'hypochlorite a donc été étudiée par l'ICCF sous sa forme dissoute.

II Protocoles de vieillissement en laboratoire

L'objectif de ce travail est de mettre en évidence les phénomènes de dégradation de la membrane Hydranautics[®]. Pour ce faire, nous réaliserons différentes expériences de vieillissement dont les conditions sont décrites dans les paragraphes qui suivent.

II.1 Les différents agents chimiques

Dans le cadre d'une étude préliminaire, nous évaluerons la stabilité des membranes présentées précédemment vis-à-vis de différents agents chimiques et dans diverses conditions. Les solutions avec lesquelles des échantillons ont été mis en contact sont les suivantes :

- de l'eau ultra-pure (Résistivité = 18.2 MΩ cm – pH ~ 7.5), obtenue par un système de purification PURELAB Maxima (ELGA LabWater's),
- une solution d'acide chlorhydrique (*HCl* 0.1 M – pH ~ 1), obtenue par dilution de *HCl* concentré (*HCl* 37 % Prolabo, VWR),
- une solution d'acide sulfurique (*H₂SO₄* 0.1 M – pH ~ 0.8), obtenue par dilution de *H₂SO₄* concentré (*H₂SO₄* 95 % Prolabo, VWR),

- une solution d'hydroxyde de sodium ($NaOH$ 0.1 M – pH ~ 13), obtenue par dilution de $NaOH$ concentré ($NaOH$ analytical grade, Carlo Erba Reagents),
- des solutions de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 30 % Prolabo, VWR) de concentrations 700 ppm et 6 000 ppm, sans ajustement particulier du pH,
- des solutions d'hypochlorite de sodium ($NaOCl$ 9.8 % La Croix) à différents pH et concentrations.

La réactivité des membranes et des polymères au regard de l'hypochlorite de sodium sera par la suite étudiée en détail. Nous analyserons une très large gamme de temps de contact (d'une heure à 41 jours) et de concentrations (117 ppm, 350 ppm, 1 050 ppm, 2 000 ppm et 10 000 ppm). La majorité des expériences de vieillissement sera réalisée avec une [CLT] de 350 ppm, correspondant à l'ordre de grandeur des concentrations maximales auxquelles les membranes sont potentiellement soumises lors de lavages chimiques sur site de production.

II.2 L'hypochlorite de sodium

Il convient d'introduire ici la notion de dose d'hypochlorite d_{NaOCl} qui est définie comme le produit de la concentration en chlore libre total et du temps d'exposition, s'exprimant en ppm h:

$$d_{NaOCl} = [CLT] * t \quad \text{Eq.II.1}$$

En connaissant approximativement les concentrations, les durées et l'occurrence des lavages chimiques et des rétro-lavages appliqués sur site de production d'eau potable, il est ainsi possible de calculer, en fonction de l'âge du module, une d_{NaOCl} cumulée à laquelle les membranes ont été soumises. Les durées d'exposition à l'hypochlorite pour les expériences de vieillissement en laboratoire ont donc été sélectionnées afin d'atteindre des valeurs de d_{NaOCl} comparables à celles déduites des pratiques sur site. La table II.2 regroupe des exemples de correspondances entre temps d'opération sur site et durée de contact en laboratoire pour parvenir à la même d_{NaOCl} .

Le pH des solutions de $NaOCl$ est ajusté à des valeurs allant de 6 à 12 par addition d'une faible quantité de H_2SO_4 1 M ou de $NaOH$ 1 M. Le choix de cette gamme de pH permet de couvrir des valeurs qui sont rencontrées durant les procédures de lavage sur site de production d'eau potable et pour lesquelles nous avons prédominance de $HClO$, coexistence de $HClO$ et ClO^- ou prédominance de ClO^- (cf. chapitre I, figure I.9),.

La durée des mises en contact avec $NaOCl$ pouvant atteindre 41 jours, et l'hypochlorite étant relativement instable (cf. chapitre I, paragraphe I.8.4.1), la [CLT] et le pH sont vérifiés (et réajustés si nécessaire) au minimum tous les 3 jours.

Le choix des paramètres (temps de contact, [CLT] et pH) des expérimentations en laboratoire a donc été fait afin de se rapprocher au maximum des conditions de dégradation sur site.

Table II.2 – Exemples de correspondance entre temps de fonctionnement sur site et temps d'exposition à $NaOCl$ en laboratoire pour obtenir une d_{NaOCl} équivalente

Temps de fonctionnement sur site*		d_{NaOCl} (ppm h)	Temps d'exposition à $NaOCl$ en laboratoire, avec $[CLT] = 350$ ppm	
(mois)	(années)		(h)	(jours)
1	-	1 000	2.9	-
6	-	6 000	17.1	-
12	1	12 000	34.3	1.4
24	2	24 000	68.6	2.9
126	10.5	126 000	360	15
235.2	19.6	235 200	672	28

* Calcul basé sur les conditions de lavage les plus sévères que les modules pourraient subir lors de leur utilisation sur site. C'est-à-dire : $[CLT] = 20$ ppm pendant 5 min toutes les 6 h pour les rétro-lavages, et $[CLT] = 400$ ppm pendant 2 h tous les 30 jours pour les lavages chimiques.

II.3 Modes de contact

II.3.1 Immersions statiques

La mise en contact des échantillons étudiés avec les divers agents chimiques se fera dans un premier temps par simple trempage à 20 ± 2 °C (sans agitation mécanique) dans des bacs en polypropylène (PP) opaques et fermés.

Quel que soit le type d'agent chimique utilisé, le rapport du volume d'échantillon divisé par le volume de la solution de trempage n'excède pas 0.5 %.

Les chapitres III et IV décriront les résultats obtenus dans le cadre de ces immersions statiques.

II.3.2 Immersions statiques sous contraintes mécaniques

Dans un second temps, dans le cadre de l'étude détaillée de l'impact de l'hypochlorite de sodium, nous avons développé un protocole d'immersion statique de membranes soumises à une contrainte mécanique constante.

Comme l'illustre la figure II.1-a, un poids est fixé à l'extrémité de chaque échantillon de fibre, en suspension dans une solution d'eau ultra-pure ou de $NaOCl$. La contrainte induite par le poids est donc appliquée selon la direction axiale de la membrane.

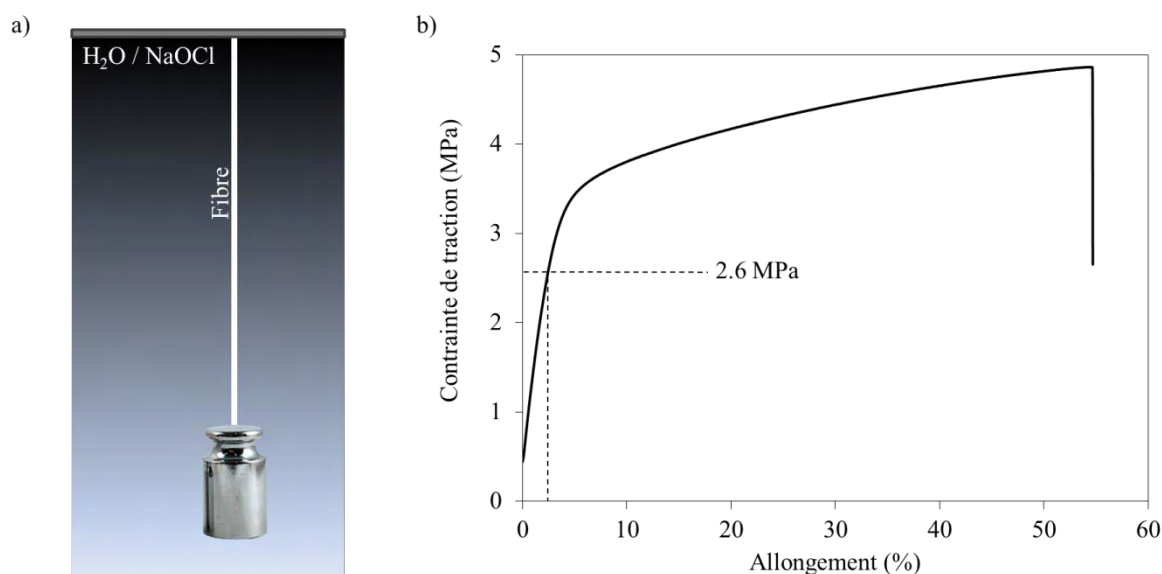


Figure II.1 – Illustration du protocole d’immersion statique sous contrainte mécanique axiale constante (a) ; exemple de courbe contrainte / allongement d’une membrane neuve, sur laquelle la contrainte appliquée lors du protocole d’immersion est reportée (b)

Le poids sélectionné présente une masse $m = 380$ g et une densité volumique $\rho = 2\,330$ kg m⁻³. Ces caractéristiques ont été arbitrairement choisies afin de soumettre l’échantillon de membrane, lorsqu’il est immergé dans une solution d’eau ultra-pure ou d’hypochlorite, à une contrainte $\sigma_A = 2.6$ MPa, située dans la partie haute du domaine élastique de la déformation de la fibre, comme l’illustre la figure II.1-b.

II.3.3 Mise en contact sur pilote

Afin de se rapprocher au maximum des conditions de mise en contact des membranes avec l’hypochlorite de sodium sur site industriel, un pilote permettant de reproduire des cycles de filtration et de rétro-lavage a été spécialement développé.

II.3.3.1 Principe de fonctionnement

Ce pilote permet de filtrer une solution en mode tangentiel, à une pression transmembranaire PTM_f et un débit de rétentat Q_R ajustables (mode filtration). Après un temps de filtration prédéfini, un système d’électrovannes permet d’inverser le sens de filtration et ainsi de filtrer le fluide de l’extérieur vers l’intérieur de la membrane, cette fois-ci en mode frontal et avec une PTM_{rl} définie (mode rétro-lavage). L’alternance de ces deux modes permet de soumettre les membranes à des cycles de « filtration / rétro-lavage », dont les conditions sont contrôlées. Nous pourrions ainsi étudier l’impact de ces cycles, cumulé ou non avec la dégradation chimique induite par l’hypochlorite, sur les membranes Hydranautics®.

Afin d’éviter au maximum d’éventuelles interactions entre les éléments constitutifs du pilote et l’hypochlorite de sodium, nous avons sélectionné uniquement des éléments en polytétrafluoroéthylène

(PTFE), en polychlorure de vinyle (PVC), en polypropylène (PP) et en verre Pyrex[®]. Ainsi, aucun élément métallique n'est en contact avec la solution filtrée. La température de la solution filtrée est maintenue à 20 ± 1 °C à l'aide d'un cryothermostat (WK 2 400, Lauda).

Nous avons développé le pilote de façon à autoriser le montage de 5 modules en parallèle. Chaque module, d'une longueur de 1.2 m est constitué d'un tube en polychlorure de vinyle (PVC) dans lequel sont introduites 15 fibres, empotées à l'aide d'une résine époxyde.

Un circuit d'air sous pression permet d'autre part de contrôler l'intégrité de chacun des modules à tout instant de l'expérience.

Les schémas de procédé et d'instrumentation des modes filtration et rétro-lavage, sont détaillés en annexes 2 et 3.

II.3.3.2 Conditions opératoires

Nous réaliserons deux types d'expériences. Dans un premier temps, les membranes seront uniquement soumises à une filtration tangentielle continue, sans application de rétro-lavage. L'application d'une PTM constante conduit à l'application d'une contrainte mécanique constante sur les membranes, et des phénomènes de fluage pourront alors potentiellement être décelés. L'impact de la filtration tangentielle continue sera évalué pour de l'eau ultra-pure et pour une solution d'hypochlorite de $[CLT] = 350$ ppm, à pH 8.

Dans un second temps, nous appliquerons un nombre défini de cycles « filtration / rétro-lavage ». Ce type de procédure permettra de soumettre les membranes à des différentiels de pression alternés, assimilables à des cycles de contraintes mécanique pouvant mener, sur le long terme, au développement d'un phénomène de fatigue du matériau membranaire. L'impact de l'application de cycles filtration / rétro-lavage sera évalué pour de l'eau ultra-pure, ainsi que pour des solutions d'hypochlorite à pH 8 avec des $[CLT]$ de 117 ppm, 350 ppm et 1050 ppm.

Les conditions de pressions sélectionnées sont les suivantes : $PTM_f = 1.0$ bar et $PTM_{rl} = 1.1$ bar. La figure II.2 représente un exemple de profil de pression enregistré lors d'un vieillissement avec l'application de cycles filtration / rétro-lavage. Afin de limiter au maximum les pertes de charge dans les modules, Q_R sera toujours fixé, en filtration, à 20 L h^{-1} . Dans ces conditions, la pression relevée en entrée de module (P_E) est égale à 1.1 ± 0.05 bar, la pression en sortie de module (P_S) a pour valeur 0.9 ± 0.05 bar et le nombre de Reynolds dans les fibres est de l'ordre de 1 800.

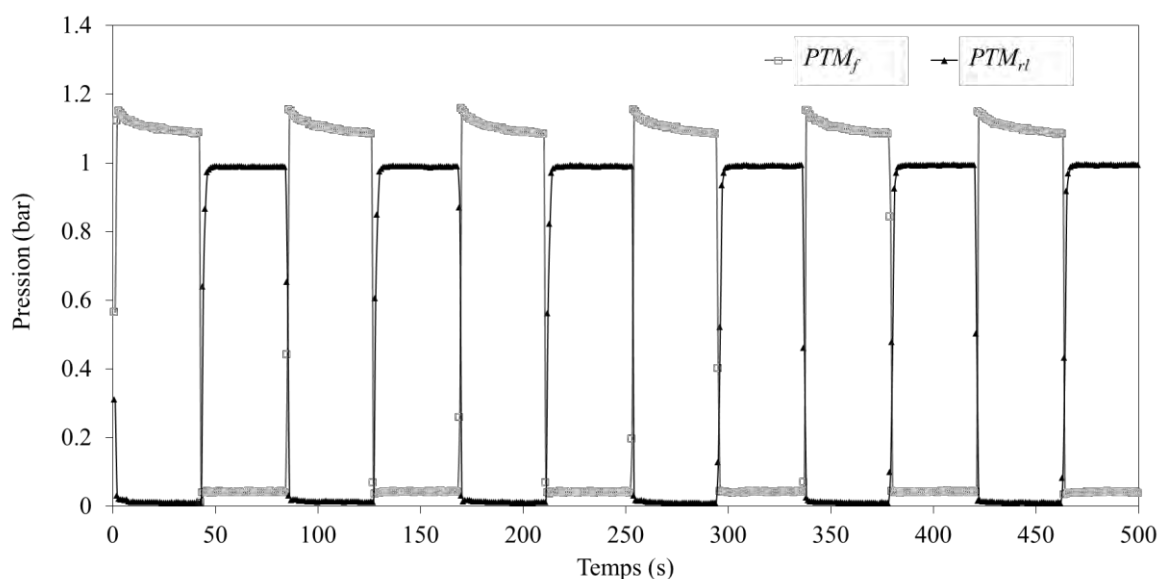


Figure II.2 – Exemple de profil de pression appliqué lors de cycles filtration / rétro-lavage pour une solution de $NaOCl$ pH 8, $[CLT] = 350$ ppm

Toujours dans un souci de concordance avec les conditions auxquelles les membranes sont soumises sur site, nous définissons la périodicité du changement de sens de filtration à partir de la correspondance entre le temps de contact en laboratoire et la durée d'opération (cf. table II.2). En effet, sur site et dans des conditions sévères, on estime que les modules subiront 4 cycles filtration / rétro-lavage par jour. Nous définissons donc la durée d'un cycle filtration / rétro-lavage sur pilote pour qu'à une d_{NaOCl} équivalente, les membranes subissent le même ordre de grandeur de nombre de cycles sur site et en laboratoire. Ceci nous donne, par le calcul, des durées de cycles de 126 s, 42 s et 14 s pour des solutions en hypochlorite dont la $[CLT]$ est respectivement égale à 117 ppm, 350 ppm et 1050 ppm.

Simultanément à ces expériences sur pilote, des membranes seront également introduites dans le bac d'alimentation contenant la solution filtrée. Nous réaliserons une analyse systématique de ces membranes à divers temps d'immersion. Ainsi nous obtiendrons également des résultats pour des membranes immergées dans de l'eau ultra-pure ou de l'hypochlorite en agitation, du fait de la circulation du liquide dans le pilote. Par la suite nous nommerons ce type de trempage : « immersion sous agitation ». Il est à remarquer ici que ce ne sont pas les membranes qui sont en mouvement, mais bien le liquide dans lequel elles sont immergées.

II.4 Récapitulatif des conditions de vieillissement en laboratoire

La table II.3 présente un récapitulatif de l'ensemble des expériences réalisées, rappelant les agents chimiques et les conditions de contact. Pour chacune de ces conditions, des échantillons seront prélevés à divers intervalles de temps afin de mettre en évidence des cinétiques de dégradation.

Table II.3 – Récapitulatif des conditions retenues pour les expériences de vieillissement réalisées en laboratoire

	Agent Chimique	Concentration	pH
Immersion statique	H_2O	-	7.5
	HCl	0.1 M	1
	H_2SO_4	0.1 M	0.8
	$NaOH$	0.1 M	13
	H_2O_2	700 et 6 000 ppm	7 et 4
	$NaOCl$	100 à 4 000 ppm	6 à 12
Immersion sous agitation de la solution	H_2O	-	7.5
	$NaOCl$	117, 350 et 1050 ppm	8
Immersion sous contrainte mécanique	H_2O	-	7.5
	$NaOCl$	350 ppm	8
Filtration	H_2O	-	7.5
	$NaOCl$	350 ppm	8
Cycles filtration / retro-lavage	H_2O	-	7.5
	$NaOCl$	117, 350 et 1050 ppm	8

Nous détaillerons par la suite les méthodes et techniques de caractérisation employées afin d'analyser les solutions de vieillissement et d'évaluer les modifications des membranes induites par ces différents traitements.

III Méthodes de caractérisation des membranes

III.1 Morphologie

Nous avons observé la morphologie de membranes avant et après vieillissement à l'aide de microscopes à balayage électronique (SEM). Avant analyse, les échantillons sont séchés à l'étuve à 40 °C pour une durée d'au minimum 24 h et métallisés par une couche d'argent d'épaisseur inférieure à 5 nm. Pour les images ne nécessitant pas un grossissement important, un SEM compact (HITACHI Tabletop Microscope TM-1000) a été utilisé. Dans le cas de plus forts grossissements, nous avons eu recours à un SEM avec canon à effet de champ (JEOL JSM 6700F Field emission gun-SEM) disponible par le biais du Laboratoire de Chimie de Coordination à Toulouse. Afin d'obtenir une

observation représentative de l'état de surface des membranes, un minimum de 6 images a été enregistré pour chaque condition analysée.

Deux types d'images ont été réalisés. Nous avons étudié la structure de sections de membranes préalablement cryo-fracturées dans de l'azote liquide, ainsi que la peau interne de membranes préalablement découpées au scalpel. Le traitement et l'analyse des images sont effectués à l'aide du logiciel ImageJ.

III.2 Propriétés mécaniques

III.2.1 Essais de traction uniaxiale

Nous avons réalisé l'analyse des propriétés mécaniques à partir d'essais de traction uniaxiale (INSTRON 3342 Series). La géométrie tubulaire des membranes ne permettant pas d'obtenir des échantillons analysables avec des mors conventionnels, des mâchoires pneumatiques autorisant une accroche optimale ont donc été utilisées (2714 Series Pneumatic Cord and Yarn Grips). Par enroulement de la membrane autour d'un cabestan, ces mors permettent de limiter les concentrations de contraintes au niveau des accroches et d'assurer ainsi la rupture de l'échantillon en son centre lors de l'essai.

Pour la totalité des mesures, la distance initiale entre les mors et le taux d'allongement sont respectivement fixés à 110 mm et 100 mm min^{-1} . Nous avons réalisé les essais sur des membranes humides, à une température de $20 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Pour chaque type d'échantillons, un minimum de 12 mesures différentes a été effectué. Les valeurs présentées par la suite correspondent aux valeurs moyennes calculées à partir de ces essais.

III.2.2 Mesures de pression d'éclatement

Les tests de traction révèlent des informations concernant la tenue mécanique d'échantillons lorsqu'une contrainte longitudinale leur est appliquée. Or, en fonctionnement, les membranes sont principalement soumises à des contraintes circonférentielles et radiales, induites par la PTM appliquée. Il apparaît donc potentiellement intéressant de mesurer la résistance mécanique des membranes lorsqu'elles sont soumises à ce type de contraintes. Pour ce faire, et afin de compléter les données obtenues par tests de traction, nous avons donc mis en place des mesures de pression d'éclatement.

Le protocole consiste à mettre sous pression à l'aide d'air comprimé synthétique les lumens de membranes immergées dans de l'eau ultra-pure à 20°C jusqu'à éclatement de celles-ci. La valeur maximale de pression atteinte est enregistrée et correspond à la pression d'éclatement (P_e).

De la même façon que pour les essais de traction, un minimum de 10 mesures différentes a été effectué. Les valeurs de P_e présentées par la suite correspondent aux valeurs moyennes calculées à partir de ces essais.

III.3 Evaluation des performances en filtration

La mesure des performances de filtration des membranes consiste principalement à déterminer leur perméabilité hydraulique ainsi que leur taux de rétention au regard de différentes molécules modèles. Nous avons également quantifié leur propension au colmatage en évaluant notamment leurs interactions avec diverses molécules.

Le pilote de filtration tangentielle, dont le schéma est présenté en figure II.3, est utilisé pour mesurer les flux à l'eau et pour filtrer les différentes molécules dont le transport à travers la membrane est étudié.

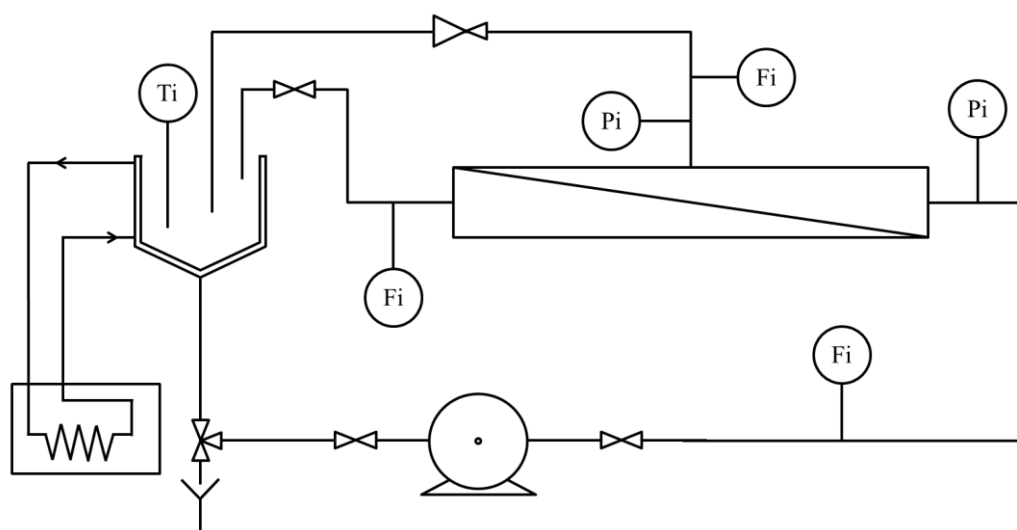


Figure II.3 – Schéma de fonctionnement du pilote de filtration tangentielle

Le fluide à traiter est contenu dans un bac d'alimentation en verre de 20 L. La température est régulée en continu à 20 ± 2 °C par un cryothermostat. La circulation du fluide est assurée par une pompe volumétrique (PCM P2MGI, Moineau). Les débits d'alimentation (Q_A), de rétentat (Q_R) et de perméat (Q_P) sont mesurés par des débitmètres. Des capteurs de pression sont placés en amont et en aval du module. Ils permettent de mesurer respectivement P_E et P_S . En sortie de module, une vanne de décharge permet de réguler la PTM.

Les modules utilisés sont constitués de 15 fibres insérées et empotées avec une résine époxyde à l'intérieur d'un tube en PVC d'une longueur de 30 ± 1 cm. Avant utilisation, on réalise un compactage des membranes par filtration tangentielle d'eau ultra-pure à la PTM maximale de 1.4 bar jusqu'à stabilisation totale de Q_P . Cette stabilisation est obtenue pour des temps de l'ordre de 40 à 60 min.

III.3.1 Perméabilité hydraulique

La mesure de la densité de flux de perméation de l'eau ultra-pure permet de calculer la perméabilité hydraulique de la membrane. La perméabilité hydraulique est définie comme le rapport du coefficient de perméation (L_P) et de la viscosité dynamique de l'eau à 20 °C (μ_{20}) et s'exprime en $L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}$ (cf. chapitre I, Eq.I.2).

Le débit de perméat Q_P et la température T de l'essai sont relevés pour 5 pressions différentes comprises entre 0.3 et 1.4 bar. Les densités de flux de perméat J_T sont ensuite calculées en divisant les valeurs de débit relevées par la surface de filtration (surface interne des 15 fibres).

Nous corrigeons systématiquement les densités de flux en utilisant une loi d'Arrhenius empirique exprimant la viscosité du fluide (μ) en fonction de la température :

$$J_{20} = J_T \frac{\mu_T}{\mu_{20}} = J_T \exp\left(\frac{E_0}{RT} - \frac{E_0}{293R}\right) \quad \text{Eq.II.2}$$

Avec :

- J_T la densité de flux de perméat à la température T (en $L h^{-1} m^{-2}$)
- μ_T la viscosité dynamique du fluide à la température T (en Pa s)
- E_0 l'énergie d'activation du fluide (15 675 J mol⁻¹ pour l'eau (Schweitzer 1988))
- R la constante universelle des gaz parfaits (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹)

En utilisant la loi de Darcy présentée au chapitre I, paragraphe I.6.1 (Eq.I.2), nous obtenons donc :

$$\frac{L_P}{\mu_{20}} = \frac{J_{20}}{PTM} = \frac{J_T \exp\left(\frac{E_0}{RT} - \frac{E_0}{293R}\right)}{PTM} \quad \text{Eq.II.3}$$

La perméabilité $\frac{L_P}{\mu_{20}}$ est alors égale à la pente obtenue par régression linéaire de J_{20} en fonction de PTM. Un calcul de propagation des incertitudes à partir des incertitudes relatives des différentes grandeurs expérimentales utilisées pour la détermination de la perméabilité, nous donne une précision sur la valeur de $\frac{L_P}{\mu_{20}}$ de l'ordre de 8 %.

III.3.2 Rétention de molécules modèles

Deux types de traceurs sont utilisés afin de caractériser les propriétés sélectives des membranes. Des polyéthylènes glycols (PEG) de masses molaires 35 et 100 kg mol⁻¹ (Sigma-Aldrich), ainsi qu'un Dextrane T 500 polydisperse (Pharmacosmos). La gamme de masses molaires couverte par les molécules constituant le Dextrane T 500 s'étend de 25 kg mol⁻¹ à plus de 4 000 kg mol⁻¹.

Pour chaque molécule une solution aqueuse à 1 g L⁻¹ est préparée. Dans le cas du Dextrane, nous ajoutons de l'azoture de sodium à 0.1 g L⁻¹ afin de prévenir toute prolifération bactérienne entre le moment du prélèvement et celui de l'analyse. Ces solutions sont ensuite filtrées sur le banc de

filtration tangentielle avec recirculation du perméat et du rétentat dans le bac d'alimentation afin de maintenir une concentration en traceur constante. L'évolution de Q_P est suivie au cours du temps, pour différentes PTM, tout en maintenant un nombre de Reynolds (R_e) proche de 1800 afin de limiter la polarisation de concentration. Pour chaque PTM, une fois Q_P stabilisé, des échantillons du perméat et du bac d'alimentation sont prélevés.

Des modules différents sont utilisés pour les filtrations des PEG de différentes masses molaires. Après la filtration de chaque molécule, un rinçage à l'eau ultra-pure est effectué en filtration tangentielle durant 30 min et la perméabilité est vérifiée, puis un rétro-lavage est appliqué 15 min à une PTM de 1.0 bar et $\frac{L_P}{\mu_{20}}$ est à nouveau mesurée.

Pour les PEG, la détermination des concentrations dans le bac d'alimentation et au perméat se fait à l'aide d'un analyseur de carbone organique total (TOC). Dans le cas du Dextrane, les concentrations sont obtenues par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

Pour chaque PTM analysée, nous déterminons un taux de rétention observé R_{obs} à l'aide de l'équation I.3 introduite au chapitre I, paragraphe I.6.2. Ce taux de rétention observé est directement impacté par le phénomène de polarisation de concentration inhérent au procédé de filtration, il sera donc dépendant de la PTM et du R_e appliqués. Afin de s'affranchir de cette contribution, la méthode proposée consiste à extrapoler la valeur de R_{obs} pour un débit de perméation nul. En utilisant la théorie du film (chapitre I, Eq.I.4), il est ainsi possible d'obtenir la rétention intrinsèque de la membrane R_m (Causserand et al. 2004):

$$\ln\left(\frac{1-R_{obs}}{R_{obs}}\right) = \ln\left(\frac{1-R_m}{R_m}\right) + \frac{J_{20}}{k_{BL}} \quad \text{Eq.II.4}$$

Avec :

- J_{20} la densité de flux de perméat (en m s^{-1})
- k_{BL} le coefficient de transfert de matière dans la couche limite (en m s^{-1})

L'ordonnée à l'origine calculée par la régression linéaire de $\ln\left(\frac{1-R_{obs}}{R_{obs}}\right)$ en fonction de J_{20} pour différentes PTM correspond donc à $\ln\left(\frac{1-R_m}{R_m}\right)$ alors que la pente est égale à $\frac{1}{k_{BL}}$.

III.3.3 Mesures de pression d'apparition de la première bulle

Les mesures de point de bulle consistent à mettre sous pression d'air comprimé les lumens de membranes immergées dans de l'eau jusqu'à l'observation de la formation de la première bulle de gaz sur la surface extérieure d'une membrane.

En pratique nous réalisons cette mesure lors de la détermination de la pression d'éclatement dont le protocole est décrit au paragraphe II.2.2. Lors de la montée en pression, nous relevons la valeur (P_b)

pour laquelle la première bulle de gaz est observée puis la pression est de nouveau augmentée, jusqu'à éclatement d'une membrane.

De la même façon que pour les mesures de pression d'éclatement, un minimum de 10 mesures différentes a été effectué. Les valeurs de P_b présentées par la suite correspondent aux valeurs moyennes calculées à partir de ces essais.

III.3.4 Propension au colmatage

Afin de mettre en évidence une possible évolution au cours du vieillissement des interactions entre la membrane et certains constituants du fluide filtré, des tests d'adsorption et des cycles de colmatage / lavage sont mis en œuvre.

La molécule choisie pour cette étude est une protéine naturelle très fréquemment utilisée comme modèle dans les études portant sur le colmatage de membranes, l'albumine de sérum bovin (BSA). La BSA est une protéine globulaire constituée de 607 acides aminés différents (*Hirayama et al. 1990*), dont la masse molaire est de $66.43 \text{ kg mol}^{-1}$ et dont le point isoélectrique est compris entre des valeurs de pH de 4.6 et 4.9. En fonction du pH du milieu dans lequel la BSA est dissoute, sa charge globale varie, ce qui conduit à une isomérisation de conformation réversible (*Lartundo-Rojas 2007*). Entre pH 4.3 et pH 8, la BSA présente une conformation spatiale en pelote alors que des valeurs de pH inférieures à 4.3 provoquent un déploiement de la molécule.

Dans un premier temps, afin d'évaluer et de comparer la quantité de BSA adsorbée sur des membranes neuves et vieilles, des membranes sont immergées dans des solutions de BSA sur table d'agitation orbitale. La concentration de la solution de BSA est fixée à 3 g L^{-1} et 0.58 g L^{-1} (10 mM) de *NaCl* sont ajoutés afin de favoriser sa dissolution. Nous fixons le pH des solutions de BSA à des valeurs allant de 3 à 8 par l'ajout d'une faible quantité de H_2SO_4 1 M ou de *NaOH* 1 M.

Afin de déterminer la quantité de BSA adsorbée sur des membranes neuves et vieilles, nous suivons l'évolution de la concentration de la solution de BSA dans le bécher au cours du temps. Cette concentration est déterminée par spectrophotométrie UV-Visible.

Par la suite, nous avons évalué le degré de colmatage subi par des membranes neuves et vieilles lors de la filtration d'une solution de BSA à $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Dans ce but, une solution de BSA ($[\text{BSA}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 10 \text{ mM}$, pH 7) est filtrée en filtration tangentielle sur le pilote présenté précédemment. Nous fixons la PTM à 0.8 bar, le nombre de Reynolds (Re) à 2400 et la durée de filtration à une heure. Nous relevons le débit de perméat à intervalles de temps réguliers.

Après une heure de filtration de la BSA, la perméabilité à l'eau ultra-pure des modules est contrôlée et un lavage chimique est appliqué. Pour ce lavage chimique, nous utilisons une formulation commerciale : l'Ultrasil 10 (Henkel-Ecolab). Cet agent de nettoyage est composé d'hydroxyde de

sodium, de surfactants et d'agents chélateurs (Bégoïn *et al.* 2006). De la même façon que pour la filtration de la solution de BSA, nous appliquons la solution d'Ultrasil 10 ($[Ultrasil] = 4 \text{ g L}^{-1}$, pH 11.5, $T = 40 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$) en filtration tangentielle, avec PTM = 0.8 bar et $R_e = 2400$, durant une heure. Après nettoyage, les modules sont rincés à l'eau ultra-pure et la perméabilité hydraulique est de nouveau contrôlée.

Afin de s'affranchir de l'impact du lavage à l'Ultrasil 10 sur la perméabilité à l'eau pure des modules non colmatés, et ainsi obtenir un état de référence autorisant la comparaison, nous commençons par appliquer un cycle de lavage dans les conditions énoncées précédemment, puis le cycle de filtration de BSA suivi du nettoyage à l'Ultrasil 10 est reproduit 3 fois pour les membranes neuves et les membranes vieillies.

III.4 Caractère hydrophile / hydrophobe

Nous évaluons l'hydrophilie de surface des membranes avant et après vieillissement par mesure d'angle de contact. L'angle de contact correspond à l'angle formé à l'interface entre une surface solide, un fluide déposé et un fluide environnant, en condition d'équilibre thermodynamique. Ce paramètre est d'une grande importance puisqu'il influe fortement sur les interactions membrane / soluté et membrane / solvant. Il conditionne donc la tendance d'une membrane au colmatage. Il est considéré de façon générale qu'une membrane possédant une surface hydrophile permet de limiter le colmatage. Les mesures d'angle de contact sont réalisées avec un goniomètre (DGD Fast/60, GBX) et analysées avec le logiciel Windrop ++. Pour chaque condition, nous réalisons un minimum de 4 mesures. Pour caractériser l'hydrophilie de la peau interne des membranes, nous utilisons la méthode de la bulle captive (figure II.4).

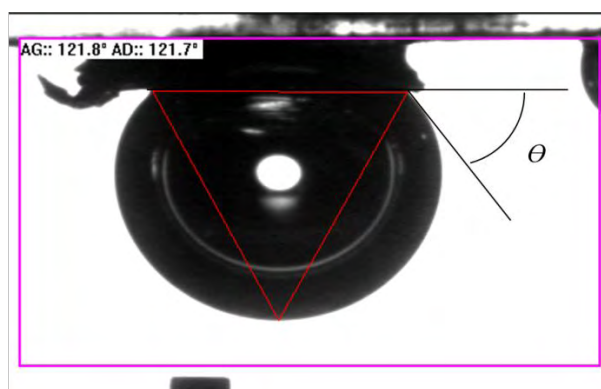


Figure II.4 – Exemple de cliché permettant d'obtenir l'angle de contact par la méthode de la bulle captive

Les membranes sont préalablement ouvertes et collées à l'aide d'un adhésif double-face sur une lame de microscope puis immergées dans une cellule de mesure remplie d'eau. Des bulles d'air, d'un diamètre fixe, sont formées à l'aide d'une vis micrométrique et déposées sur la surface interne de la membrane. L'angle formé à l'interface de l'échantillon, de la bulle d'air et de l'eau correspond à

l'angle supplémentaire de l'angle de contact θ théoriquement formé lors du dépôt d'une goutte d'eau sur la surface de la membrane ($180^\circ - \theta$).

Ce mode de mesure de l'angle de contact, en plus d'être plus adapté que la méthode du dépôt de goutte sessile dans le cas de matériaux poreux, présente l'avantage de ne pas nécessiter d'étape de séchage de la membrane.

III.5 Abrasion des membranes pour la réalisation d'analyses en profondeur

Afin d'étudier le profil de vieillissement dans l'épaisseur des membranes, l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) a réalisé des abrasions d'épaisseur contrôlée à l'aide d'une polisseuse (Isomet 5000, Buehler).

Pour ce faire, les membranes sont ouvertes, déroulées et collées sur un support à l'aide d'un adhésif double face. Le support et l'échantillon de membrane aplanie sont ensuite montés sur un bras mobile dont l'avance est contrôlée avec une précision de $\pm 1 \mu\text{m}$. L'abrasion de la surface de la membrane est réalisée en approchant progressivement le bras mobile vers une meule fixe (Prulho 2013). L'échantillon est alors analysé pour différentes profondeurs d'abrasion.

Cette technique permet à l'ICCF de réaliser des mesures de spectroscopie infrarouge en mode réflexion totale atténuée (ATR-IR) et des mesures de microscopie à force atomique (AFM) en mode VITA à différentes profondeurs de la section de la membrane.

III.6 Compositions chimique et moléculaire des matériaux membranaires

III.6.1 Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR-IR)

La spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR-IR) permet d'obtenir des spectres d'absorbance (en fonction de la longueur d'onde) dont les bandes sont caractéristiques de certaines fonctions présentes à la surface du matériau analysé.

Deux spectromètres sont utilisés pour les analyses ATR-IR :

- un Thermo-Nicolet Nexus 670 au LGC,
- un Thermo-Nicolet 380 FT-IR à l'ICCF.

Ces spectromètres sont tous deux équipés d'un accessoire ATR mono-réflexion avec un cristal diamant (4 cm^{-1} , 128 scans). Le contact entre l'échantillon et le cristal est assuré par un système de serrage dynamométrique appliquant une pression contrôlée sur l'échantillon. On estime (en prenant en compte l'écrasement de l'échantillon provoqué par la pression appliquée) que la profondeur d'analyse est supérieure à $10 \mu\text{m}$.

Tous les échantillons analysés sont préalablement séchés à l'étuve (40 °C, 72 h, sous vide) pour éviter toute modification des spectres par l'eau absorbée au sein du matériau.

L'analyse de la peau interne des membranes neuves et vieilles s'effectue au sein du LGC et l'ICCF est en charge de l'analyse des films denses ainsi que de l'analyse des échantillons abrasés (profils en profondeur).

Pour chaque condition analysée, un minimum de 4 spectres est réalisé sur des échantillons de membranes différents. Toutes les valeurs d'absorbances présentées par la suite sont calculées en moyennant ces répliques.

III.6.2 Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons X (XPS) est une méthode basée sur la mesure de l'énergie cinétique des différents photoélectrons générés par l'ionisation des atomes de l'échantillon. L'ionisation des atomes est obtenue par irradiation avec un faisceau de rayons X monochromatique. L'XPS fournit ainsi des informations précises quant à la composition atomique d'un matériau et à la nature des interactions entre ses atomes. Il est à noter que l'XPS est une technique dite « d'extrême surface », en effet, les photoélectrons analysés proviennent d'une épaisseur qui n'excède pas 5 à 10 nm au sein du matériau.

Nous avons réalisé l'analyse XPS de la peau interne des membranes à l'aide d'un appareil Escalab 250 (Thermo-Electron) avec une source d'excitation monochromatique, raie *Al K α* (1486.6 eV). Le diamètre de la surface analysée est de 400 μm . Les spectres de photoélectrons sont calibrés en énergie de liaison par rapport à l'énergie de la composante C=C du carbone C_{1s} (PES) à 284.7 eV (*Beamson et al.* 1992).

De la même façon que pour l'ATR-IR, l'analyse de la peau interne de membranes neuves et vieilles est réalisée après séchage à l'étuve (40 °C, 72 h, sous vide). Les pourcentages atomiques rapportés dans les prochains chapitres sont des moyennes de 3 points d'analyse.

III.6.3 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique permet de séparer des macromolécules présentes dans une solution en fonction de leur volume hydrodynamique, et donc de leur masse molaire. Cette technique est utilisée ici afin de contrôler l'évolution des distributions de masses molaires des polymères constitutifs de la membrane au cours de son vieillissement.

Avant analyse, les membranes sont dissoutes dans du N,N-diméthylformamide (DMF), à une concentration de 5 g L⁻¹. L'équipement est constitué de deux colonnes linéaires en séries (TSK-Gel Alpha 3000 et 5000, Tosoh Bioscience), suivies d'un réfractomètre. L'élution est réalisée dans du DMF à un débit de 1 mL min⁻¹. L'étalonnage du système est réalisé à l'aide de PEG standards.

III.6.4 Microscopie à force atomique (AFM) mode VITA

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de caractérisation qui repose sur l'analyse point par point d'un échantillon en utilisant une sonde ultrafine. Les interactions attractives ou répulsives entre les atomes de la surface de l'échantillon et de la sonde entraînent une déviation du levier (mesurée par laser) sur laquelle elle est fixée. L'enregistrement de ces déviations au fur à mesure du déplacement de la sonde sur la surface de l'échantillon permet d'en obtenir une cartographie locale mais également d'en déterminer certaines propriétés physico-chimiques.

Nous rapporterons au chapitre III certains résultats obtenus par l'ICCF. L'AFM est ici utilisée dans un mode spécifique (mode VITA), qui consiste à utiliser une pointe conductrice. Lorsque la pointe est en contact avec la surface de l'échantillon, sa température est progressivement augmentée ($10\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$), dans une gamme de 45 à 235 $^{\circ}\text{C}$ par effet Joule. Lorsque la sonde atteint la température de transition vitreuse T_g du matériau polymère sur lequel elle applique une pression, elle pénètre dans l'échantillon, causant ainsi une déflexion du levier. La calibration permettant de relier la température de la sonde et la tension électrique appliquée est obtenue en utilisant des polymères standards (polycaprolactone – $T_g = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$, polyéthylène – $T_g = 116\text{ }^{\circ}\text{C}$, polyéthylène téréphtalate – $T_g = 235\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Cette analyse permet donc à l'ICCF d'obtenir une valeur de T_g locale, à l'échelle du nanomètre, que nous nommerons nano- T_g . La nano- T_g est évaluée en surface et à différentes profondeurs (atteintes par abrasion mécanique) pour des membranes neuves et vieilles.

IV Méthodes de caractérisation des solutions et des bains de vieillissement

IV.1 Méthodes de détermination des concentrations

IV.1.1 Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible consiste à soumettre une solution à un rayonnement de photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine des ultraviolets (de 190 à 400 nm) et dans celui du visible (de 400 à 700 nm). Sous l'effet de ce rayonnement, les composés en solution sont susceptibles de subir l'excitation de certains de leurs électrons de valence. Il en résulte une absorption à une longueur d'onde donnée. Cette absorption peut être directement reliée à la concentration de l'espèce absorbante par la loi de Beer-Lambert :

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} C d \quad \text{Eq.II.5}$$

Avec :

- λ la longueur d'onde (nm)
- A l'absorbance
- ε le coefficient d'absorption molaire (en $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

- C la concentration molaire de l'espèce absorbante (en M)
- d l'épaisseur de la cuve de mesure (en cm)

Nous utilisons dans cette étude la spectroscopie UV-Visible afin de déterminer les concentrations en chlore libre total ([CLT]) dans les bains de vieillissement ainsi que les concentrations en BSA ([BSA]) pour les expériences d'adsorption et de filtration de cette protéine.

IV.1.1.1 Méthode de détermination de la concentration en CLT

La méthode absorptiométrique DPD de dosage de la [CLT] est basée sur la forte absorption dans le visible de composés produits par la réaction de l'hypochlorite avec un composé organique spécifique, le sulfate de N,N-diéthyl-p-phénylènediamine (DPD). Le DPD est oxydé en un radical de couleur rouge présentant des maxima d'absorption à 510 et 550 nm (*Sourni-Saquet 1999*). L'absorption de ce composé dans une solution tampon est mesurée par un spectrophotomètre (DR/2400, Hach). Le logiciel intégré au spectrophotomètre utilise ensuite la loi de Beer-Lambert pour corréler l'absorption mesurée à la concentration en chlore libre total [CLT].

Le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert limitant la méthode DPD à une [CLT] maximale de 2 ppm, il est nécessaire de diluer les solutions d'hypochlorite présentant une [CLT] supérieure. Dans notre cas, nous réalisons, avant analyse, une dilution des solutions d'hypochlorite dans 200 volumes d'eau ultra-pure.

IV.1.1.2 Méthode de détermination de la concentration en BSA

Le spectre d'absorption de la BSA présente des maxima d'absorption entre 190 et 210 nm (très intense) et à 280 nm (moins intense). La bande d'absorption à 280 nm est attribuée aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des acides aminés aromatiques alors que la bande d'absorption située entre 190 et 210 nm correspond aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ de groupements amides (*Tinoco 2002*).

Dans notre cas, la concentration en BSA est déterminée à partir de l'absorbance mesurée à 280 nm à l'aide d'un spectrophotomètre (Uvi light XTD 5, Secomam), qui ne nécessite pas de dilution préalable de la solution pour les concentrations que nous étudions.

Deux approches peuvent être utilisées ici. La concentration en BSA peut être obtenue théoriquement à partir de la loi de Beer-Lambert, en utilisant le coefficient d'absorption molaire de la BSA ($\epsilon_{280}(\text{BSA}) = 4.6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), ou bien expérimentalement, en utilisant la courbe d'étalonnage présentée en figure II.5.

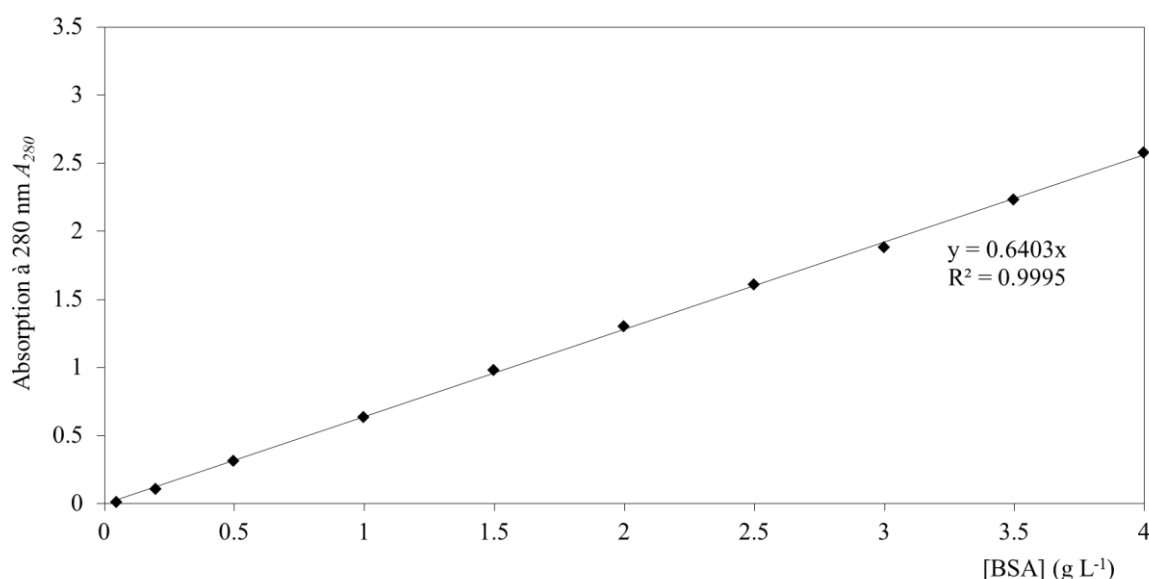


Figure II.5 – Courbe d'étalonnage obtenue à partir de solutions de BSA de différentes concentrations

IV.1.2 Mesure de carbone organique total (COT)

Au cours des expériences de filtration de PEG, nous déterminons les concentrations par le biais d'une analyse du carbone organique total (Analyseur TOC VCSN, Shimadzu) de chaque solution (prélèvements à l'alimentation et au perméat).

Cette mesure consiste à oxyder l'intégralité de la matière organique contenue dans une solution aqueuse en dioxyde de carbone (CO_2) par combustion sur un catalyseur de platine à 680 °C. Le CO_2 ainsi produit est ensuite quantifié par infrarouge non dispersif, et une valeur précise de la quantité de carbone par unité de volume de solution ($[COT]$ en $g L^{-1}$) est obtenue.

En connaissant la masse molaire moyenne du PEG en solution, il est alors possible de remonter à sa concentration massique par la formule suivante :

$$[PEG] = \frac{\bar{M}_{PEG}}{2n M_C} [COT] = \frac{M_{C_2H_4O} \bar{M}_{PEG}}{2(\bar{M}_{PEG} - M_{OH+H}) M_C} [COT] \quad \text{Eq.II.6}$$

Avec :

- $[PEG]$ la concentration massique en PEG (en $g L^{-1}$)
- \bar{M}_{PEG} la masse molaire moyenne du PEG (en $g mol^{-1}$)
- n le nombre de motifs de répétitions du PEG
- $M_{C_2H_4O}$ la masse molaire d'un motif de répétition du PEG ($44 g mol^{-1}$)
- M_{OH+H} la masse molaire des groupements terminaux du PEG ($18 g mol^{-1}$)
- M_C la masse molaire du carbone ($12 g mol^{-1}$)

IV.1.3 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Au cours des expériences de filtration du Dextrane T500, nous déterminons les concentrations et les distributions en masses molaires par le biais d'une analyse par chromatographie d'exclusion stérique (système HPLC LC-2000 Plus, Jasco) d'échantillons prélevés au bac d'alimentation et au perméat pour chaque pression étudiée.

L'équipement est constitué d'une pré-colonne et d'une colonne (OHpak SB-805 HQ, Shodex) montées en série et suivies d'un détecteur réfractométrique. La phase mobile est de l'eau ultra-pure contenant 0.1 g L^{-1} de NaN_3 , circulant à un débit de 0.5 mL min^{-1} et à une température de 40°C .

L'étalonnage de la colonne est réalisé à l'aide de Dextranes standards (Dextrans Analytical Standards for GPC, Sigma-Aldrich). La courbe d'étalonnage (figure II.6) est établie par la régression linéaire entre $\log(M_p)$ et le temps d'élution t_e (Grubisic *et al.* 1967). Ce qui nous donne la relation suivante, permettant d'obtenir la masse molaire d'une molécule de Dextrane correspondant à un temps d'élution donné :

$$M_p = 10^{(-0.3706 t_e + 12.385)} \quad \text{Eq.II.7}$$

Avec :

- M_p la masse molaire au sommet du pic d'élution (en g mol^{-1})
- t_e le temps d'élution (en min)

Dextrane Standard	Masses Molaires (en kg mol^{-1})		
	M_p	\bar{M}_w	\bar{M}_n
DS25K	21.4	23.8	18.3
DS80K	66.7	80.9	55.5
DS150K	123.6	147.6	100.3
DS270K	196.3	273.0	164.2
DS410K	276.5	409.8	236.3
DS670K	401.3	667.8	332.8
DS1100K	1050.0	1185.0	705.0

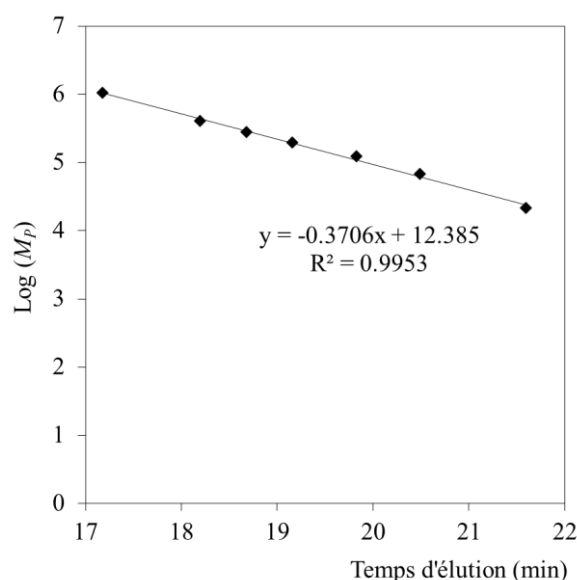


Figure II.6 – Courbe d'étalonnage obtenue à partir de différents Dextrane standards

Un étalonnage est également réalisé avec des solutions de Dextrane T 500 à diverses concentrations (de 0.1 à 3 g L^{-1}), afin de s'assurer de la proportionnalité entre cette concentration et l'intensité du signal retourné par le détecteur réfractométrique.

IV.2 Mise en évidence de radicaux libres en solution

Lors de la dégradation de membranes PES/PVP immergées dans des solutions d'hypochlorite de sodium, un faisceau d'indices nous oriente vers un mécanisme d'origine radicalaire. Par ailleurs, l'impact de l'hypochlorite sur les polymères constitutifs de la membrane et donc sur ses propriétés apparaît être fortement dépendant du pH de la solution. Comme nous l'avons abordé au chapitre I, paragraphe I.8.4, des processus réactionnels ont été suggérés par Wienk et al. (Wienk et al. 1993 & 1995) et par Fukatsu et Kokot (Fukatsu et al. 2001) pour expliquer la réactivité de l'hypochlorite de sodium. Ces mécanismes mettent en jeu des radicaux $^{\circ}OH$ et $^{\circ}ClO$ et sont, de la même façon que la dégradation des membranes, pH-dépendants. C'est pourquoi nous nous proposons d'une part, de confirmer l'implication de radicaux dans les processus de dégradation des membranes et, d'autre part, de tenter de valider les mécanismes réactionnels proposés par Wienk et al. et par Fukatsu et Kokot.

Dans un premier temps nous avons étudié l'impact de l'ajout d'un inhibiteur radicalaire dans les bains de vieillissement sur l'avancement de la dégradation des membranes. Afin de mettre en évidence la présence de radicaux et de les identifier, nous avons également analysé différentes solutions d'hypochlorite par résonnance paramagnétique électronique (EPR) en utilisant la méthode dite de 'piégeage de spin'.

IV.2.1 Ajout de 2-méthylpropan-2-ol (*tBuOH*)

En s'inspirant d'une expérience menée par Causserand et al. (Causserand et al. 2006 & 2008), l'inhibiteur radicalaire que nous avons sélectionné est le 2-méthylpropan-2-ol (*tBuOH* – HPLC grade 99.5 % Sigma Aldrich).

Dans le but de mettre en évidence une éventuelle origine radicalaire des mécanismes de dégradation lors du contact avec *NaOCl*, une série supplémentaire de trempages statiques est donc réalisée. Nous immergeons les membranes dans des solutions de *NaOCl* 350 ppm à pH 6 et 8 avec l'ajout de *tBuOH* à hauteur de 2 g L⁻¹. Nous suivons ensuite l'avancement de la dégradation des membranes, comparativement à des immersions sans inhibiteur radicalaire, par essais de traction à intervalles de temps réguliers et par analyses ATR-IR.

IV.2.2 Analyse de *NaOCl* par résonnance paramagnétique électronique (EPR)

Une collaboration avec Dr. Brigitte Pépin-Donat et Christian Lombard, du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (SPRAM (UMR 5819) / INAC, CEA, Grenoble) nous a permis de réaliser des analyses par résonnance paramagnétique électronique (EPR) de solutions de *NaOCl* en utilisant la méthode dite de 'piégeage de spin'. Ces analyses ont pour but de confirmer ou d'infirmer la présence de radicaux libres dans une solution d'hypochlorite de sodium en fonction de son pH ainsi que d'identifier les différentes espèces radicalaires présentes.

La méthode de ‘piégeage de spin’ permet la détection de radicaux libres indétectables de façon directe par EPR du fait de leur temps de vie très court. Cette technique a été développée dès 1968 (*Janzen et al. 1968 & 1969, Lagercrantz et al. 1968*). Elle consiste à utiliser une molécule diamagnétique comme piège d’un radical fugace afin d’obtenir un radical stable appelé ‘adduit de spin’, qui sera observé par EPR de façon conventionnelle. L’analyse par EPR de cet ‘adduit de spin’ (*Evans 1979, Buettner 1987*), permet ensuite de remonter à la structure du radical qui a été piégé. Dans le cas présent, nous avons utilisé une nitrone comme molécule diamagnétique ‘piège’: la phenyl-tert-butyl-nitron (PTBN). L’adduit de spin obtenu après piégeage du radical R^\bullet est un nitroxyde (figure II.7) qui est un radical nitroxyde stable dont les paramètres de résonance paramagnétique électronique et notamment les couplages hyperfins permettent de remonter à la structure du radical R^\bullet qui a été piégé (*Buettner 1987*).

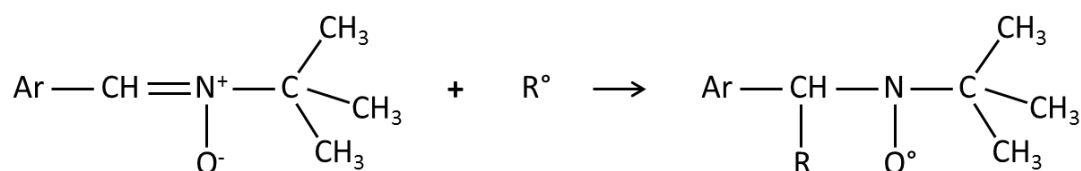


Figure II.7 – Piégeage du radical R^\bullet par PTBN, donnant un radical nitroxyde stable, observable par EPR

L’analyse EPR qui va nous servir à caractériser les adduits de spin et ainsi nous permettre de déterminer la nature des radicaux qui en sont à l’origine est la spectroscopie de résonance équivalente à la bien connue Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) mais elle s’applique aux spins électroniques au lieu de s’appliquer aux spins nucléaires.

En quelques mots, l’électron possède un spin avec un moment magnétique exprimé par :

$$\mu_S = -S_e g \beta_e = -S_e g \frac{e \hbar}{2 m_e} \quad \text{Eq.II.8}$$

Avec :

- S_e le moment angulaire intrinsèque de spin d’électron ($S_e = \frac{1}{2}$)
- g le facteur de Landé
- $\beta_e = \frac{e \hbar}{2 m_e}$ le magnéton de Bohr (avec m_e et e la masse et la charge de l’électron; et \hbar la constante de Planck réduite)

Considérons le cas simple d’un système possédant un seul électron célibataire. En l’absence de champ magnétique, l’électron célibataire se trouve à un niveau énergétique E_0 quelle que soit son orientation. En présence d’un champ magnétique statique \vec{B}_0 , il se produit une levée de dégénérescence et deux niveaux énergétiques apparaissent (Effet Zeeman, figure II.8):

- Le niveau β (caractérisé par un nombre quantique de spin, $m_S = -\frac{1}{2}$), le plus stable,
- Le niveau α (caractérisé par $m_S = \frac{1}{2}$), d'énergie plus élevée.

L'énergie magnétique de chacun de ces états s'exprime alors de la façon suivante :

$$E = m_S g \beta_e B_0 \quad \text{Eq.II.9}$$

Et la différence d'énergie entre ces deux états s'écrit:

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g \beta_e B_0 \quad \text{Eq.II.10}$$

Le principe de l'EPR consiste à induire une transition entre les deux niveaux d'énergie d'un système paramagnétique soumis à un champ magnétique \vec{B}_0 par l'absorption d'une onde hyperfréquence. Comme l'illustre la figure II.8, la condition de résonance entre le champ statique \vec{B}_0 et la fréquence de l'onde ν du champ hyperfréquence est donnée par :

$$\Delta E = h_p \nu = g \beta_e B_0 \quad \text{Eq.II.11}$$

Avec h_p , la constante de Planck ($h_p \approx 6.62606957 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$).

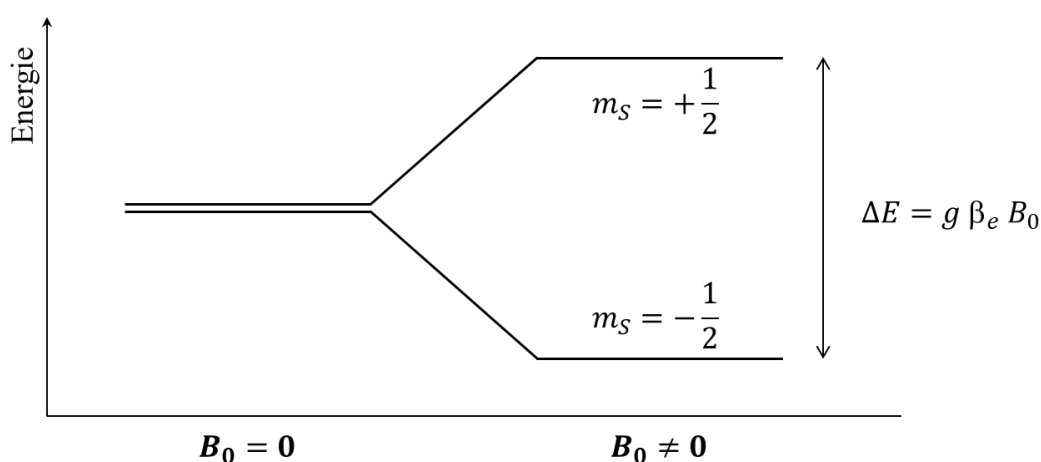


Figure II.8 – Levée de dégénérescence des états d'énergie en présence d'un champ magnétique \vec{B}_0 et en condition de résonance

En pratique, un spectre d'EPR peut présenter plusieurs raies provenant de l'interaction hyperfine de l'électron non apparié avec des noyaux porteurs d'un moment magnétique non nul. En effet, chaque moment magnétique nucléaire est donné par :

$$\vec{\mu}_n = g_n \beta_n \vec{I} \quad \text{Eq.II.12}$$

Avec :

- \vec{I} le vecteur moment magnétique de spin nucléaire
- g_n le facteur nucléaire (dépendant du noyau considéré)
- β_n le magnéton nucléaire

Notons que β_n est 1 836 fois plus faible que β_e (rapport des masses $\frac{m_e}{m_n}$). De ce fait, le moment magnétique nucléaire est plus faible que le moment magnétique électronique et ses effets peuvent donc être considérés comme une petite perturbation additive (\vec{B}_n) du champ magnétique ‘vu’ par le spin de l’électron. Il en résulte une décomposition des niveaux d’énergie de spin qui est à l’origine de la structure hyperfine.

Les spectres EPR des nitroxydes peuvent ainsi révéler des couplages hyperfins avec des noyaux de spin non nul (par exemple $H : I = \frac{1}{2}$ et $N : I = 1$). Les valeurs des couplages hyperfins permettent alors de caractériser le radical à l’origine de l’adduit nitroxyde. A titre d’exemple, la figure II.9 présente le spectre d’un radical nitroxyde dont les constantes de couplage hyperfin sont $a_N = 14.7 \text{ G}$ et $a_H = 18.9 \text{ G}$ (Triquigneaux 2010).

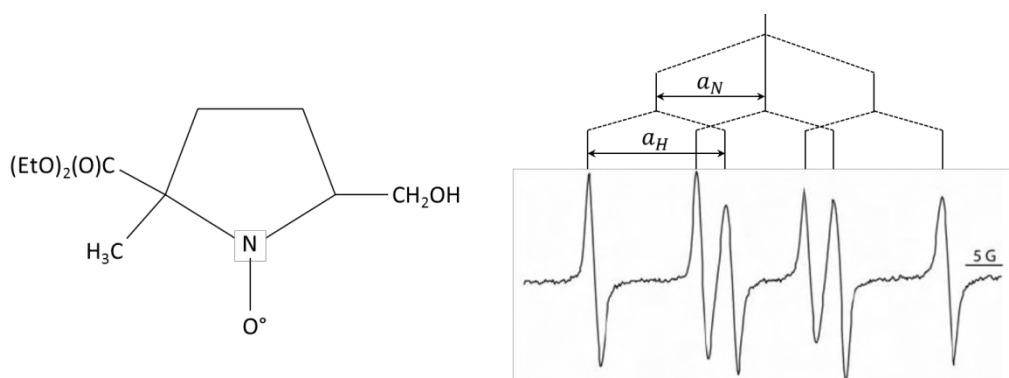


Figure II.9 – Exemple de spectre EPR d’un radical nitroxyde (Triquigneaux 2010)

Notre intérêt se portant, dans un premier temps, sur la détection des radicaux OH° dont la présence est suspectée dans les solutions de $NaOCl$, nous devons détourner le problème posé par la réaction découverte en 1971 par Forrester et Hepburn (Forrester et al. 1971) au cours de laquelle le piège nitron (PTBN) subit une attaque nucléophile (par exemple par OH^-), conduisant à une hydroxylamine facilement oxydable en présence d’oxydants doux ou simplement d’oxygène moléculaire menant au même nitroxyde que celui attendu par piégeage de HO° (Ranguelova et al. 2011, Leinisch et al. 2011).

Pour nous affranchir de cette réaction, du formiate de sodium ($HCOONa$) est ajouté à la solution de $NaOCl$ / PTBN. En effet, le formiate de sodium réagit avec les radicaux OH° présents en solution pour former $CO_2^{\circ-}$ qui réagira ensuite avec PTBN pour donner un adduit de spin dont les paramètres d’EPR sont différents de ceux de l’adduit obtenu avec HO° (ou avec OH^-). Ce mode opératoire nous permettra éventuellement de prouver sans aucune ambiguïté la présence de radicaux HO° .

Les spectromètres d’EPR permettent de répondre à la condition de résonance :

$$h_p \nu_r = g \beta_e B_0 \quad \text{Eq.II.13}$$

En pratique, la fréquence ν de l'onde électromagnétique excitatrice est fixée à une valeur appartenant au domaine des micro-ondes (les différentes fréquences disponibles commercialement sont : L (1 GHz), S (3 GHz), X (9 GHz), Q (35 GHz), W (95 GHz) et H (280 GHz)). Le spectre d'absorption de l'onde électromagnétique est ensuite collecté pour une large gamme de \vec{B}_0 .

Le spectromètre EPR utilisé au Laboratoire SPrAM du CEA de Grenoble est un spectromètre à bande X Bruker EMX muni d'un électroaimant modulable de 0 à 12 000 G. La source de haute fréquence (HF) est une diode Gunn, délivrant une onde à fréquence fixe (voisine de 9 GHz), stabilisée par un contrôleur automatique de fréquence (AFC). Le signal étant généralement faible, une modulation est appliquée sur le champ magnétique principal et le signal est extrait du détecteur par démodulation à la même fréquence (généralement 100 kHz) de façon synchrone. Ceci explique que le signal enregistré correspond à la dérivée première du spectre d'absorption.

Différentes solutions d'hypochlorite à pH 6, 7, 8, 9 et 12 et $[CLT] = 40 \text{ g L}^{-1}$ sont testées. Pour les mesures, ces solutions sont introduites dans un mélange de piège à radicaux et d'intermédiaire (PTBN 25 g L^{-1} , $HCOONa$ 18 g L^{-1}) dans un rapport 1/5.

Les solutions aqueuses sont placées dans des tubes en quartz capillaires de 0.2 mm de diamètre. Les spectres EPR sont enregistrés à température ambiante avec une puissance non saturante de 20 mW.

IV Conclusions

Ce chapitre nous a permis de détailler les stratégies mises en œuvre ainsi que les techniques d'analyses utilisées afin de caractériser les phénomènes de dégradation de membranes PES / PVP, induits par différents agents chimiques, combinés ou non à l'application de contraintes mécaniques et hydrodynamiques.

Le chapitre suivant sera consacré à l'analyse des membranes dans leur état initial, ainsi qu'à l'étude de leur réactivité en immersion statique dans différentes solutions alcalines, acides et oxydantes.

Liste des références bibliographiques

- (*Beamson et al. 1992*) G. Beamson, D. Briggs, High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database, Wiley, USA, 1992
- (*Bégoin et al. 2006*) L. Bégoin, M. Rabiller-Baudry, B. Chaufer, M.C. Hautbois, T. Doneva, Ageing of PES Industrial Spiral-Wound Membranes in Acid Whey UF, Desalination 192 (2006) 25-39
- (*Buettner 1987*) G.R. Buettner, Spin Trapping: ESR Parameters of Spin Adducts, Free Rad. Bio. & Med. 3 (1987) 259-303
- (*Causserand et al. 2004*) C. Causserand, S. Rouaix, A. Akbari, P. Aimar, Improvement of a Method for the Characterization of Ultrafiltration Membranes by Measurements of Tracers Retention, J. of Memb. Sci. 238 (2004) 177-190
- (*Causserand et al. 2006*) C. Causserand, S. Rouaix, J.P. Lafaille, P. Aimar, Degradation of polysulfone membranes due to contact with bleaching solution, Desalination 199 (2006) 70-72
- (*Causserand et al. 2008*) C. Causserand, S. Rouaix, J.P. Lafaille, P. Aimar, Ageing of polysulfone membranes in contact with bleach solution: Role of radical oxidation and of some dissolved metal ions, Chem. Eng. Process: Process Intensif. 47 (2008) 48-56
- (*Evans 1979*) C.A. Evans, Spin Trapping, Aldrichimica Acta 12.2 (1979) 23-29
- (*Forrester et al. 1971*) A.R. Forrester, S.P. Hepburn, Spin Traps. A Cautionary Note, J. of the Chem. Soc. C: Organics (1971) 701-703
- (*Fukatsu et al. 2001*) K. Fukatsu, S. Kokot, Degradation of poly(ethylene oxide) by electro-generated active species in aqueous halide medium, Polym. Degrad. and Stab. 72 (2001) 353-359
- (*Grubisic et al. 1967*) Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, A universal calibration for gel permeation chromatography, J. of Polym. Sci. Part B: Polym. Letters, 5.9 (1967) 753-759
- (*Hirayama et al. 1990*) K. Hirayama, S. Akashi, M. Furuya, Rapid Confirmation and Revision of the Primary Structure of BSA by ESIMS and Frit-FAB LC/MS, Biochem. and Biophys. Research Com. 173, 2 (1990) 639-646
- (*Janzen et al. 1968*) E.G. Janzen, B.J. Blackburn, Detection and identification of short-lived free radicals by an electron spin resonance trapping technique, J. of the American Chem. Soc. 90.21 (1968) 5909-5910

(Janzen *et al.* 1969) E.G. Janzen, B.J. Blackburn, Detection and identification of short-lived radicals by electron spin resonance trapping techniques (spin trapping). Photolysis of organolead, -tin, and -mercury compounds, J. of the American Chem. Soc. 91.16 (1969) 4481-4490

(Lagercrantz *et al.* 1968) C. Lagercrantz, S. Forshult, Trapping of free radicals formed by gamma-irradiation of organic compounds, Nature 218. 5148 (1968) 1247-1248

(Lartundo-Rojas 2007) L. Lartundo-Rojas, Influence de l'Adsorption de Protéine (BSA) sur le Comportement Electrochimique et la Composition de Surface d'un Alliage Fe-17Cr en Solution Aqueuse, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (2007)

(Leinisch *et al.* 2011) F. Leinisch, K. Rangelova, E. DeRose, J. Jiang, R.P. Mason, Evaluation of the Forrester-Hepburn Mechanism as an Artifact Source in ESR Spin Trapping, Chem. Res. Toxicol. 24.12 (2011) 2217-2226

(Prulho 2013) R. Prulho, Analyse Multi-Echelle de la Dégradation de Membranes Polymères d'Ultrafiltration au Contact de l'Hypochlorite de Sodium, Thèse de doctorat de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (2013)

(Rangelova *et al.* 2011) K. Rangelova, R.P. Mason, The Fidelity of Spin Trapping with DMPO in Biological Systems, Magn. Reson. Chem. 49 (2011) 152-158

(Rouaix 2005) S. Rouaix, Caractérisation et Etude du Vieillissement d'une Membrane d'Ultrafiltration, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III (2005)

(Schweitzer 1988) P.A. Schweitzer, Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers, 2nd ed., McGraw-Hill, USA, 1988

(Sourni-Saquet 1999) A. Sourni-Saquet, Apport des Microélectrodes pour le Dosage de Chlore par Méthode Ampérométrique : Etude de la Réduction de l'Acide Hypochloreux en Milieu Aqueux Peu Conducteur, Thèse doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III (1999)

(Tinoco 2002) I. Tinoco, Physical Chemistry: Principles and Applications in Biological Sciences, Prentice Hall, USA, 2002

(Triquigneaux 2010) M. Triquigneaux, Développement d'une méthodologie combinée Résonance Paramagnétique Electronique-Spectrométrie de Masse (RPE/MS) pour la caractérisation de nitroxydes et l'élucidation de mécanismes radicalaires, Thèse de doctorat de l'Université de Provence (2010)

(Wienk 1993) I.M. Wienk, Ultrafiltration membranes from polymer blend, Thèse de doctorat de l'Université de Twente (1993)

(Wienk *et al.* 1995) I.M. Wienk, E.E.B. Meuleman, Z. Borneman, T. Boomgaard, C.A. Smolders, Chemical treatment of membranes of a polymer blend: Mechanism of the reaction of hypochlorite with poly(vinyl pyrrolidone), J. of Polym. Sci. 33 (1995) 49-54

Chapitre III – Identification des Mécanismes et des Marqueurs de Dégradation

CHAPITRE III – IDENTIFICATION DES MECANISMES ET DES MARQUEURS DE DEGRADATION

I	Caractérisation des membranes dans leur état initial	79
I.1	Morphologie.....	79
I.1.1	Section.....	79
I.1.2	Surfaces	80
I.2	Perméabilité à l'eau ultra-pure	82
I.3	Propriétés mécaniques.....	82
I.3.1	Essais de traction	82
I.3.2	Pression d'éclatement.....	83
I.4	Structure chimique	86
I.4.1	Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR-IR).....	86
I.4.2	Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)	88
II	Stabilité chimique des membranes.....	88
II.1	Immersion statique en solutions acides et alcalines	88
II.2	Immersion statique en solutions oxydantes: H_2O_2 et $NaOCl$	89
III	Immersion statiques dans des solutions de $NaOCl$.....	90
III.1	Dégradation des membranes fibres creuses	90
III.1.1	Propriétés mécaniques	90
III.1.2	Perméabilité à l'eau ultra-pure	92
III.1.3	Morphologie	94
III.1.4	Structure Chimique	95
III.1.4.1	Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR-IR)	95
III.1.4.2	Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)	97
III.1.5	Masse molaire des polymères constitutifs	98
III.1.5.1	Chromatographie d'exclusion stérique	99
III.1.5.2	AFM mode VITA	100
III.2	Dégradation de films polymères modèles ^(Prulho 2013)	101
III.3	Conclusion partielle	102
IV	Mise en évidence des espèces responsables de la dégradation	103
IV.1	Hypothèse de l'attaque radicalaire	103
IV.2	Ajout d'un inhibiteur radicalaire ($tBuOH$).....	104
IV.3	Dégradation thermo-oxydative ^(Prulho 2013)	105
IV.4	Identification d'espèces radicalaires dans $NaOCl$ par EPR	106
V	Corrélation entre modifications chimiques et propriétés macroscopiques	108
V.1	Perméabilité à l'eau pure et chimie de surface.....	108
V.2	Propriétés mécaniques et structure chimique	110
VI	Conclusion.....	113
	Liste des références bibliographiques	115

L'objectif du travail présenté dans ce chapitre est, en premier lieu, la caractérisation avancée et complète de la membrane Hydranautics® qui fait l'objet de notre étude. Nous évaluerons ensuite la stabilité de cette membrane au regard de différents agents chimiques. Puis, nous nous attacherons à identifier les mécanismes et les marqueurs de dégradation, tant d'un point de vue moléculaire que macroscopique lors du contact en immersion statique avec des solutions d'hypochlorite de sodium à différents pH. Nous mettrons également en évidence les relations existant entre les évolutions de la structure chimique et les performances de la membrane.

I Caractérisation des membranes dans leur état initial

Afin d'établir une référence précise pour l'étude du vieillissement des membranes, nous avons, dans un premier temps, réalisé une caractérisation complète des propriétés initiales de celles-ci.

I.1 Morphologie

L'observation au microscope électronique à balayage (SEM) nous permet de déterminer la morphologie et les grandeurs géométriques caractéristiques de la membrane neuve.

I.1.1 Section

Comme mentionné au chapitre précédent, les membranes choisies pour ces travaux sont des fibres creuses de haute UF, extraites de modules HYDRAcap60 fabriqués par Hydranautics®. Ces membranes se présentent sous la forme de cylindres, dont des images SEM de la section cryo-fracturée dans de l'azote liquide sont rapportées en figure III.1. On remarque une porosité non-uniforme dans l'épaisseur de la section, ce sont donc des membranes asymétriques. On observe une morphologie relativement dense sur une épaisseur de l'ordre d'une cinquantaine de microns sous les surfaces internes et externes et plus on se rapproche du centre du matériau, plus la structure est poreuse (figure III.1, grossissements x 600 et x 3 000).

En assimilant la géométrie de la membrane à deux cercles concentriques, il est possible de déterminer le diamètre interne et le diamètre externe des fibres en utilisant le logiciel ImageJ. En reproduisant le calcul sur 10 sections de fibres neuves nous obtenons les valeurs suivantes :

- Diamètre interne $D_{int} = 758.5 \pm 21.5 \mu\text{m}$
- Diamètre externe $D_{ext} = 1\,289.0 \pm 15.9 \mu\text{m}$

Ces mesures sont en bon accord avec les données fournies par Hydranautics®, qui annonce un D_{int} de 800 μm et un D_{ext} de 1 300 μm .

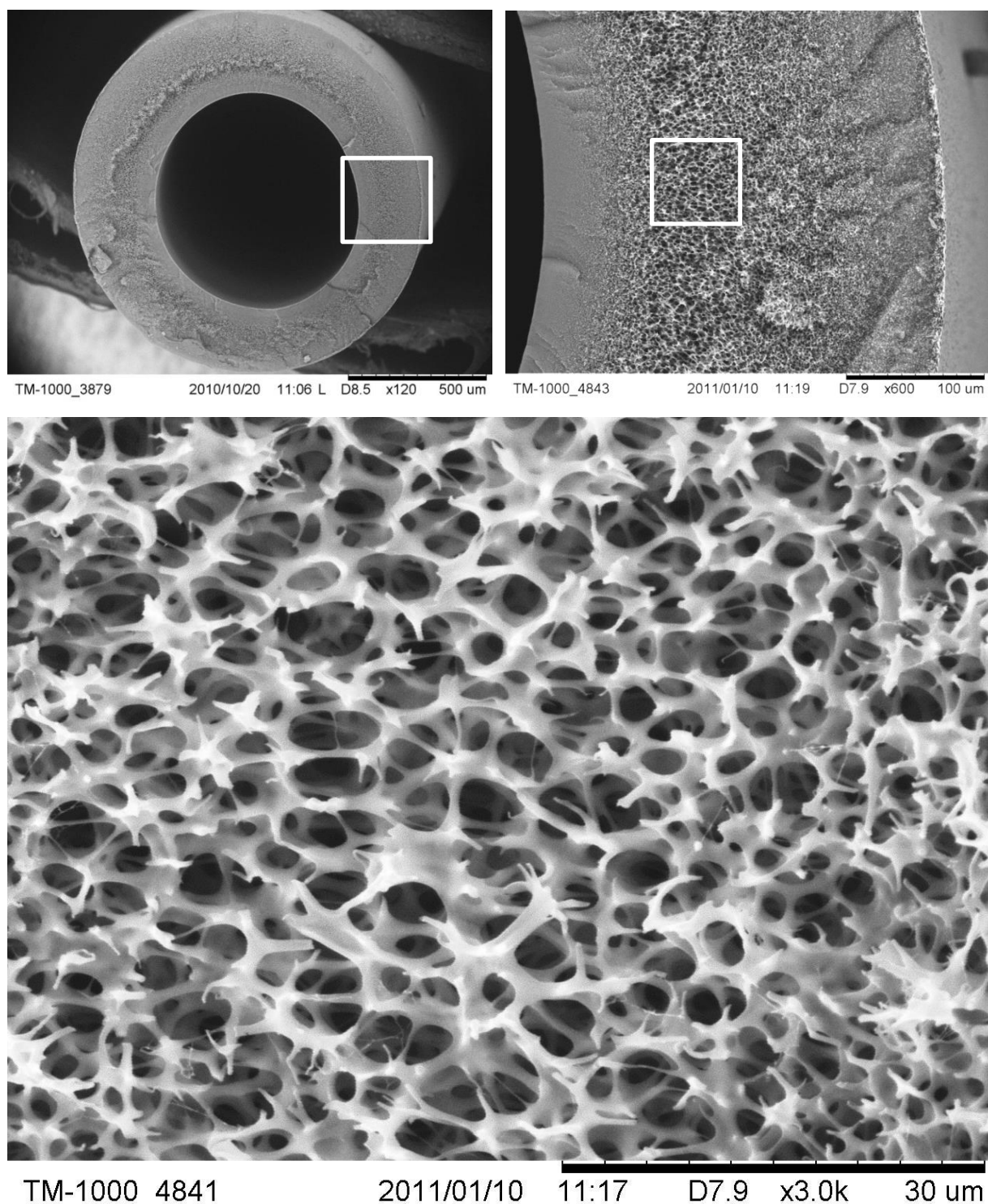


Figure III.1 – Images SEM de la section cryo-fracturée d’une membrane Hydranautics® neuve, à différents grossissements (x 120, x 600 et x 3 000)

I.1.2 Surfaces

Nous avons également réalisé des images SEM des surfaces interne et externe des membranes. La figure III.2 présente des exemples d’images obtenues. Nous observons une morphologie très différente entre ces deux surfaces. La face externe présente une porosité, visible pour un grossissement de

x 1 000, avec de très nombreux pores d'une taille caractéristique allant de 1 à 10 μm . Les pores présents sur la face interne de la membrane ont, quant à eux, des dimensions telles qu'ils ne sont pas visibles avec notre équipement. Il apparaît donc évident que la membrane n'est constituée que d'une simple peau interne, et ne peut donc être utilisée qu'en mode de filtration interne / externe.

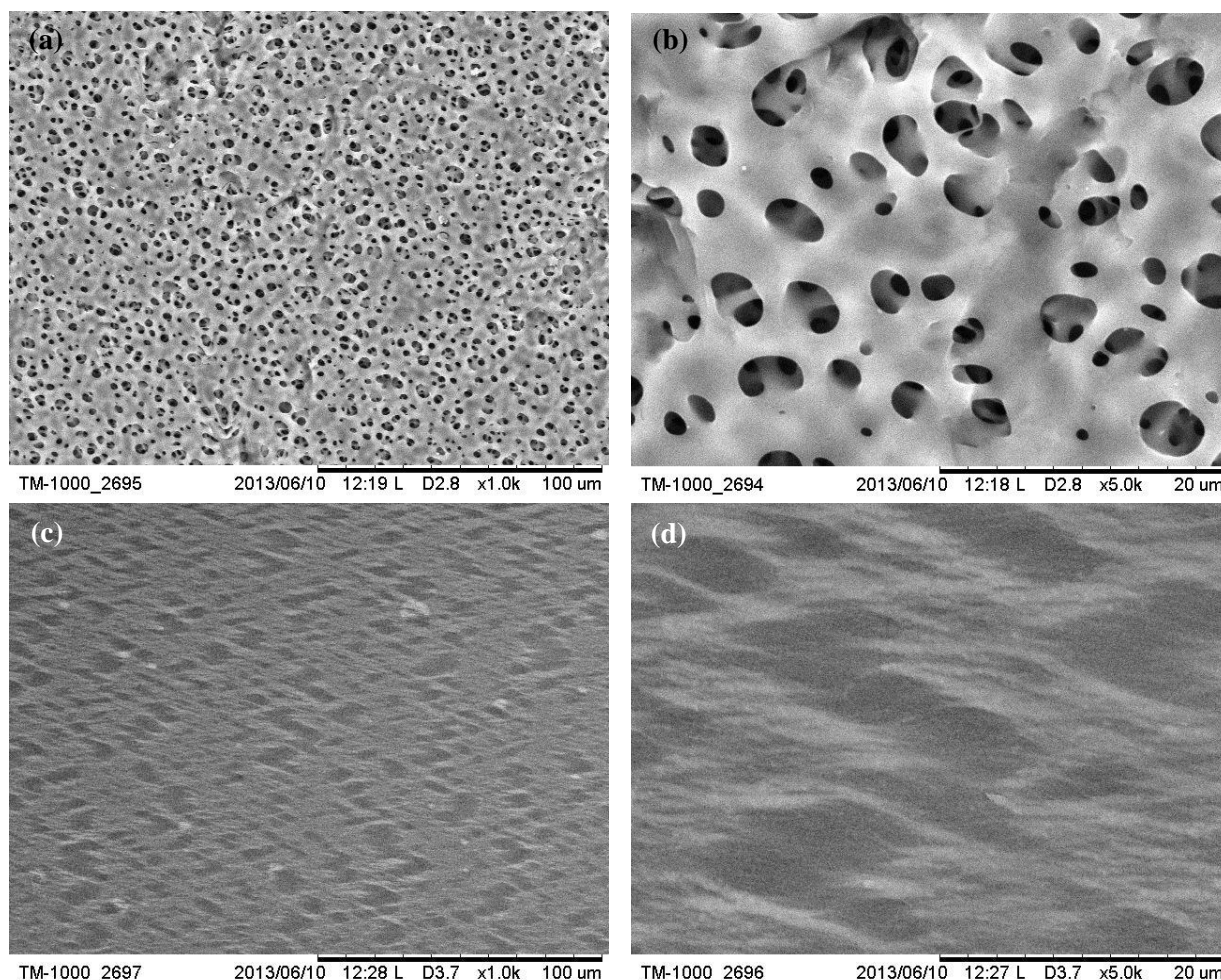


Figure III.2 – Images SEM de la surface externe ((a) et (b)) et de la surface interne ((c) et (d)) d'une membrane Hydranautics® neuve, à différents grossissements (x 1 000 et x 5 000)

En utilisant un SEM plus puissant, il est néanmoins possible d'observer la structure poreuse de la peau interne. La figure III.3 représente un exemple d'image SEM avec canon à effet de champ obtenue par le biais du Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) à Toulouse, avec un grossissement x 50 000. Cette image laisse apparaître une porosité de surface dont la taille caractéristique n'excède pas 80 nm.

Les propriétés de filtration (perméabilité et sélectivité) étant principalement régies par la peau, toutes les analyses de surface que nous présenterons ultérieurement seront donc réalisées sur la surface interne des membranes.

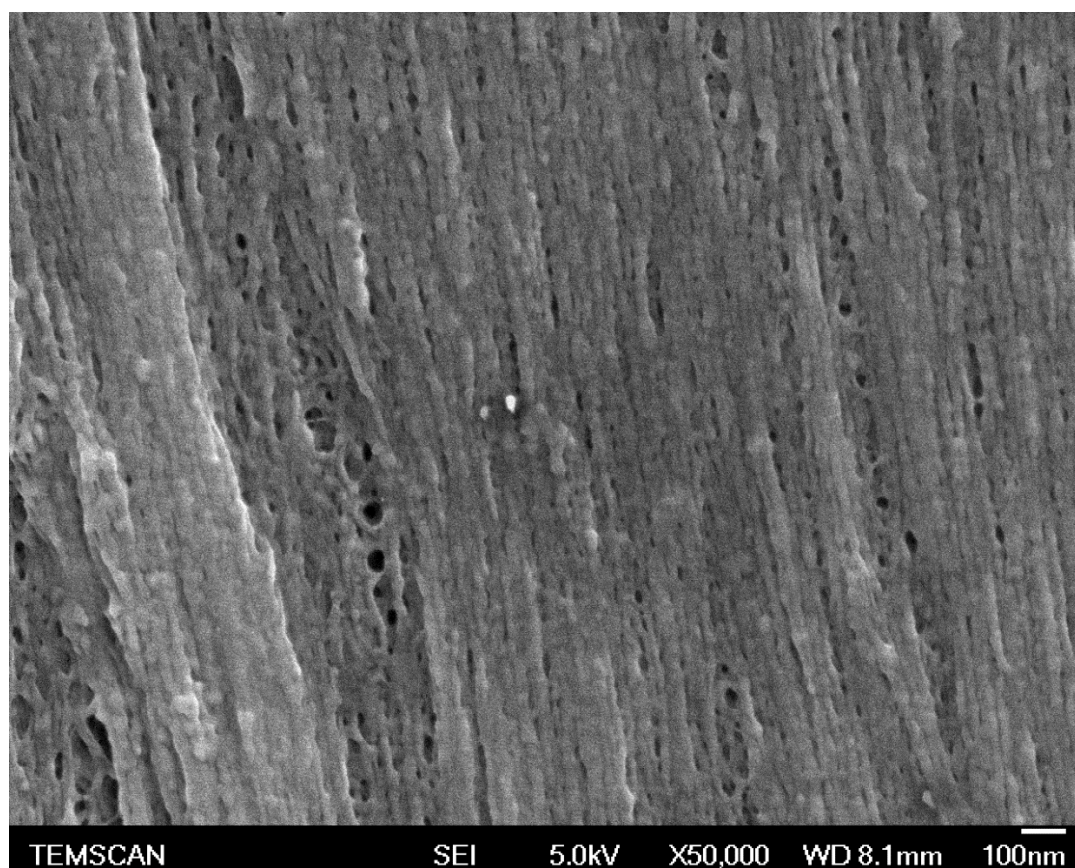


Figure III.3 – Exemple d’image fe-SEM à fort grossissement de la surface interne d’une membrane Hydranautics® neuve

I.2 Perméabilité à l’eau ultra-pure

La perméabilité à l’eau pure $\frac{L_P}{\mu_{20}}$ à 20 °C est obtenue après compactage des membranes, par la méthode décrite au chapitre II. La valeur moyenne calculée à partir de 24 mesures différentes (sur des modules comprenant 15 fibres chacun) est $\frac{L_P}{\mu_{20}} = 668 \pm 97 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$. Bien que cette valeur soit largement supérieure à la gamme annoncée par Hydranautics®, qui est comprise entre 59 et 145 $\text{L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$, nous la prendrons comme référence pour la suite de notre étude.

I.3 Propriétés mécaniques

I.3.1 Essais de traction

Plusieurs paramètres peuvent être obtenus à partir des courbes contrainte / allongement, en particulier le module de Young (défini comme la pente de la zone élastique de la courbe), ainsi que l’allongement et la contrainte élastiques et à la rupture. Parmi ces paramètres, nous nous concentrerons principalement sur l’étude du module de Young (E_Y) et de l’allongement à la rupture (ε_R), qui caractérisent respectivement la rigidité et le caractère ductile / fragile d’un matériau.

La figure III.4 représente l'allure caractéristique d'une enveloppe de traction d'une membrane neuve hydratée. Les valeurs d'allongement à la rupture ε_R et de contrainte à la rupture σ_R pour 12 échantillons différents sont également reportées. L'allure de la courbe de traction traduit un comportement de type plastique, ductile sans seuil d'écoulement.

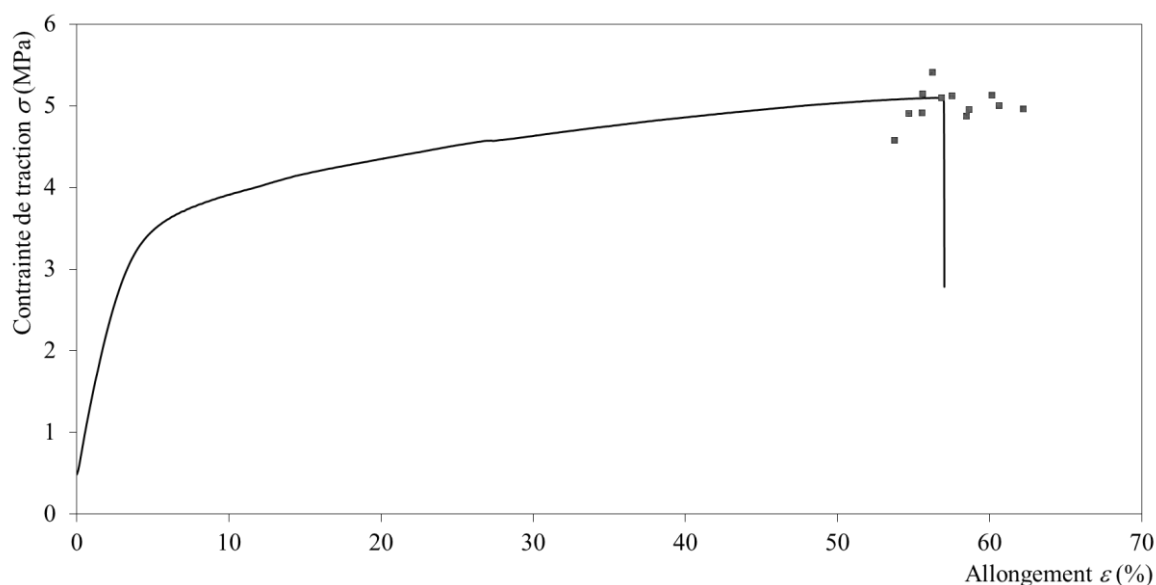


Figure III.4 – Courbe contrainte / allongement pour une membrane neuve hydratée

Il est à noter que l'état d'hydratation influence de façon non-négligeable les propriétés des membranes. Comme le montre la table III.1, le séchage des fibres conduit à d'importantes modifications. Le séchage a pour conséquence une rigidification (augmentation de E_Y), accompagnée d'une perte de ductilité (diminution de ε_R) des membranes.

Etant donné que le séchage des membranes entraîne une dispersion des mesures plus importante et que l'état hydraté est plus représentatif des conditions d'utilisation des membranes, pour la suite de l'étude, tous les essais de traction seront réalisés sur des fibres hydratées. Nous prendrons donc pour référence un allongement à la rupture $\varepsilon_R = 57.5 \pm 2.6$ % et un module de Young $E_Y = 81.8 \pm 4.0$ MPa.

Table III.1 – Propriétés mécaniques de membranes sèches et hydratées

	Contrainte à la rupture σ_R (MPa)	Allongement à la rupture ε_R (%)	Module de Young E_Y (MPa)
Membranes hydratées	5.0 ± 0.2	57.5 ± 2.6	81.8 ± 4.0
Membranes sèches	5.7 ± 0.3	48.9 ± 6.3	107.7 ± 8.7

I.3.2 Pression d'éclatement

La pression d'éclatement moyenne déterminée selon le protocole décrit au chapitre II, à partir de 10 modules constitués de fibres neuves a pour valeur $P_e = 14.8 \pm 0.7$ bar.

L'application d'une pression interne P dans le lumen des membranes entraîne une sollicitation en traction. Si on assimile la membrane à un tube épais idéal, cette sollicitation est constituée de trois composantes (figure III.5-a) (Pitrou 2001):

- une contrainte normale circonférentielle (ou transversale) σ_t ,
- une contrainte normale longitudinale σ_l ,
- et une contrainte normale radiale σ_r .

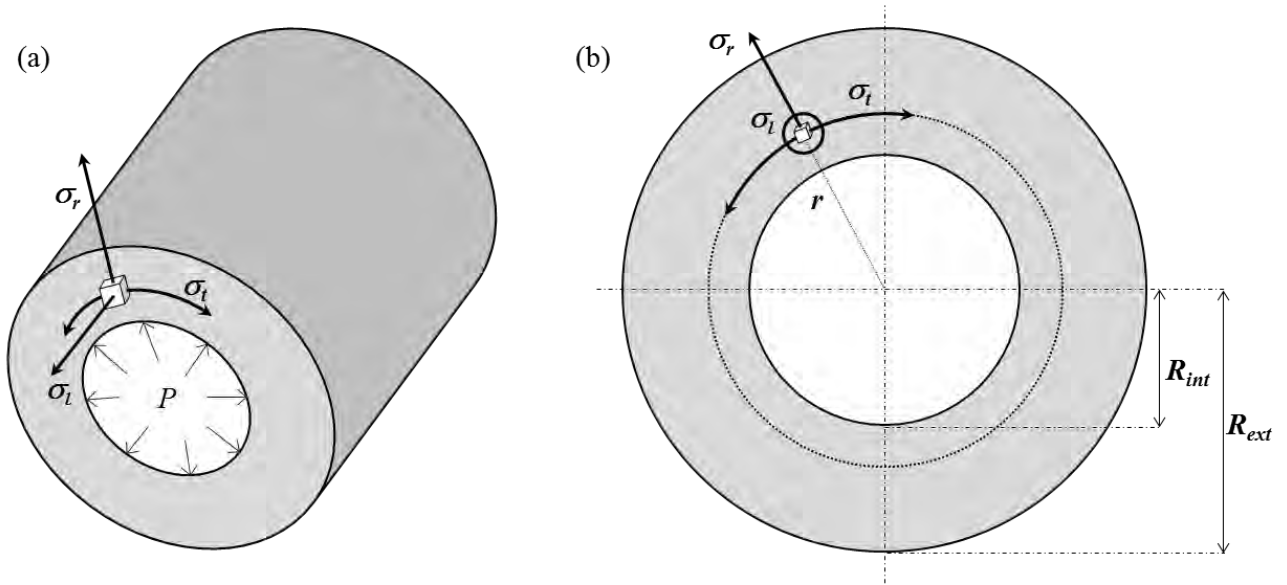


Figure III.5 – Représentation des contraintes résultant de l'application d'une pression interne dans le lumen d'une membrane

En chacun des points du cercle de rayon r (figure III.5-b), avec $R_{int} \leq r \leq R_{ext}$, les composantes de la contrainte sont obtenues par les formules suivantes (Pitrou 2001):

- contrainte normale circonférentielle (ou transversale) σ_t :

$$\sigma_t = \frac{P R_{int}^2}{R_{ext}^2 - R_{int}^2} \left(1 + \frac{R_{ext}^2}{r^2} \right) \quad \text{Eq.III.1}$$

- contrainte normale longitudinale σ_l :

$$\sigma_l = \frac{P R_{int}^2}{R_{ext}^2 - R_{int}^2} \quad \text{Eq.III.2}$$

- contrainte normale radiale σ_r :

$$\sigma_r = \frac{P R_{int}^2}{R_{ext}^2 - R_{int}^2} \left(1 - \frac{R_{ext}^2}{r^2} \right) \quad \text{Eq.III.3}$$

A partir de ces équations, nous pouvons calculer la valeur de chacune des composantes de contrainte sur la section de la membrane à la pression d'éclatement P_e , comme le présente schématiquement la

figure III.6. Nous pouvons remarquer que la contrainte longitudinale σ_l est constante sur l'épaisseur de la membrane et que les valeurs absolues des contraintes transversale σ_t et radiale σ_r sont maximales au niveau de la paroi interne de la membrane.

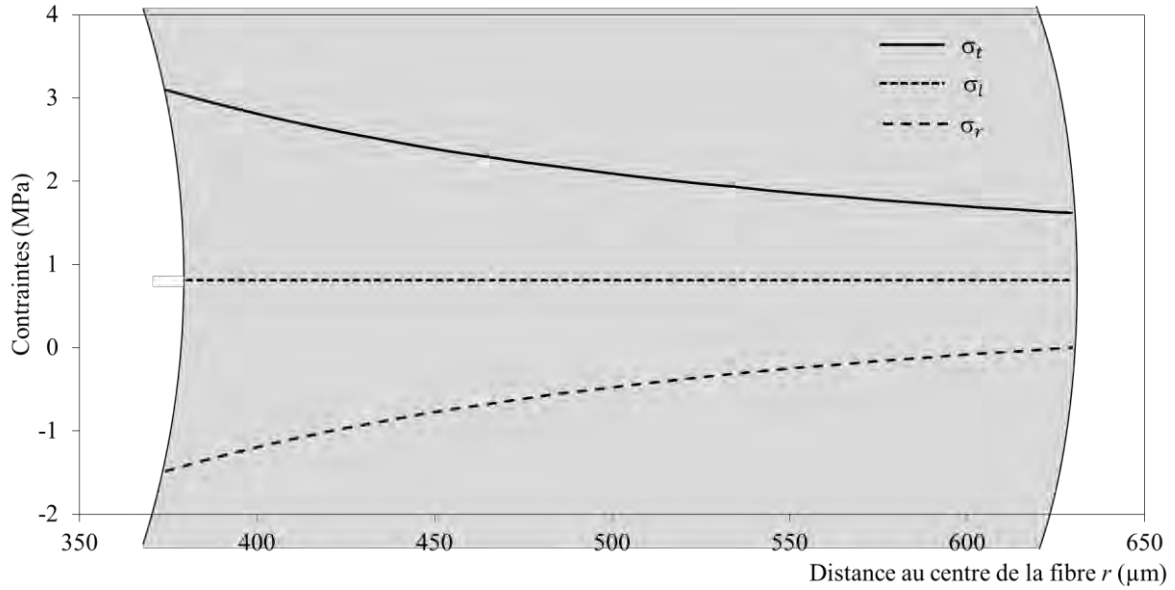


Figure III.6 – Valeurs des contraintes circonférentielle (σ_t), longitudinale (σ_l) et radiale (σ_r) sur le profil d'une membrane à la pression d'éclatement P_e

Il est ainsi possible d'obtenir les valeurs maximales (en valeur absolue) de ces 3 composantes à la rupture de la membrane (pour $P = P_e$) :

$$\sigma_{t_{int}} = 3.10 \text{ MPa}$$

$$\sigma_l = 0.81 \text{ MPa}$$

$$\sigma_{r_{int}} = -1.48 \text{ MPa}$$

A partir de ces données, nous pouvons calculer la contrainte équivalente de Von Mises à la rupture, qui représente la résultante des 3 composantes déterminées précédemment :

$$\sigma_{eqVM_R} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_{r_{int}} - \sigma_{t_{int}})^2 + (\sigma_{t_{int}} - \sigma_l)^2 + (\sigma_l - \sigma_{r_{int}})^2} = 3.96 \text{ MPa} \quad \text{Eq.III.4}$$

Les essais de pression d'éclatement nous procurent donc une mesure de la contrainte équivalente de Von Mises à la rupture σ_{eqVM_R} ($= 3.96 \text{ MPa}$) alors que les essais en traction uni-axiale nous permettent d'obtenir une mesure de la contrainte longitudinale à la rupture σ_{l_R} ($5.0 \pm 0.2 \text{ MPa}$, cf. table III.1). Dans le cas d'un matériau isotrope, σ_{eqVM_R} et σ_{l_R} devraient être égales. La différence que nous observons ici est très certainement attribuable à l'asymétrie et à la complexité de la structure poreuse de la membrane.

I.4 Structure chimique

I.4.1 Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR-IR)

L'analyse en ATR-IR de la peau interne d'une membrane neuve permet d'obtenir le spectre présenté en figure III.7. La table III.2 rapporte l'attribution des différentes bandes que nous avons réalisée à partir de données bibliographiques.

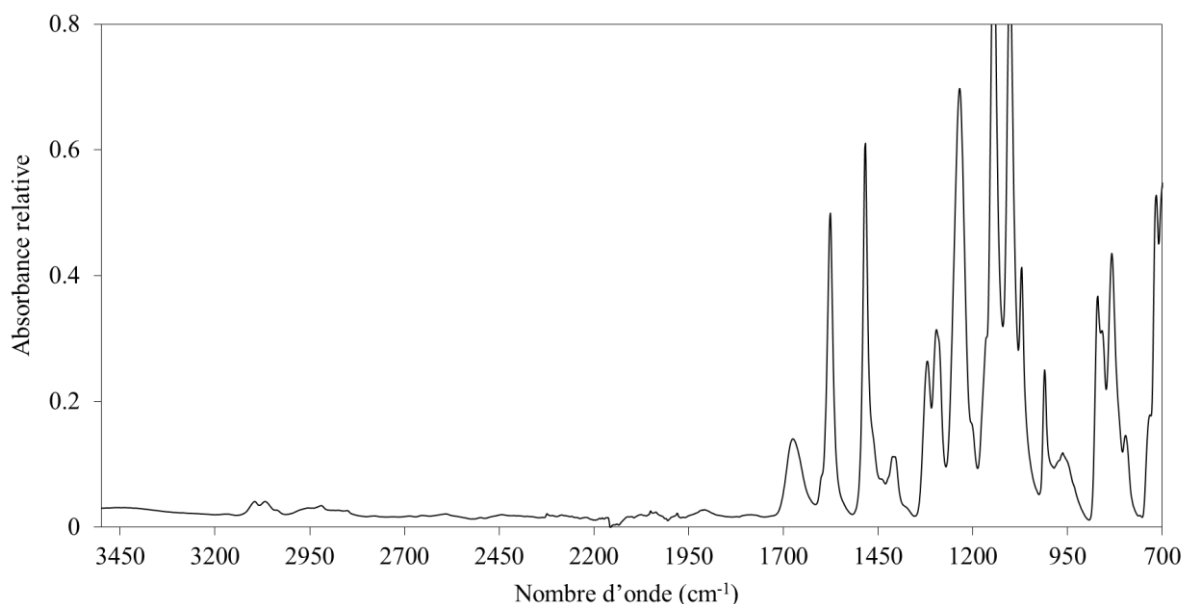


Figure III.7 – Spectre ATR-IR de la peau interne d'une membrane neuve

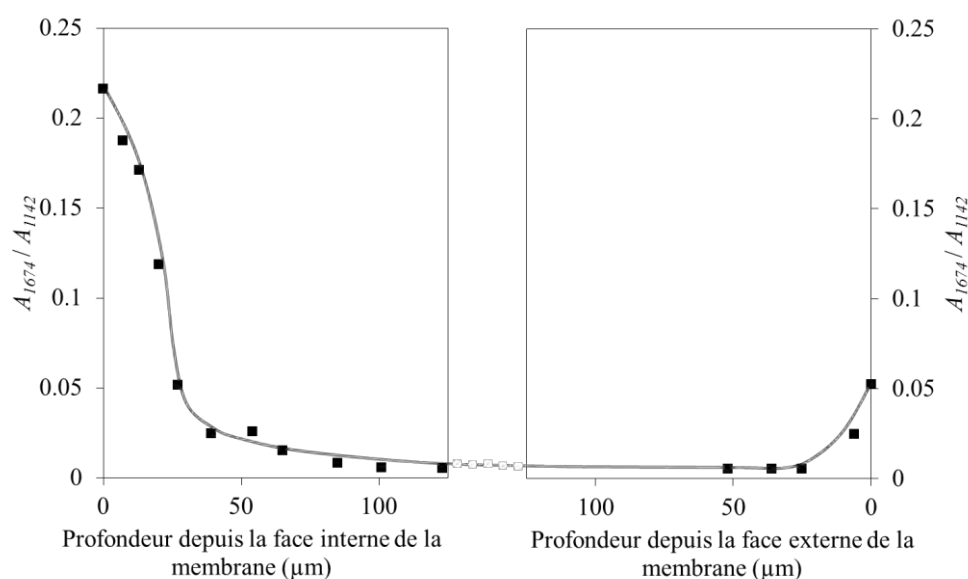
L'attribution des bandes (table III.2) permet d'identifier la PES ainsi qu'un additif, la poly(N-vinyl pyrrolidone) (PVP). De nombreuses bandes caractéristiques des différentes fonctions chimiques de la PES apparaissent et une bande à 1674 cm^{-1} , correspondant au groupement amide, est observable pour la PVP.

Il est à noter que l'étape de séchage de l'échantillon de membrane avant analyse ATR-IR est nécessaire car l'état d'hydratation engendre un décalage de la bande 1674 cm^{-1} (pouvant aller de 1650 cm^{-1} à 1680 cm^{-1}), avec variation possible de son intensité, rendant l'interprétation des spectres difficile.

Table III.2 – Attribution des principales bandes d'absorption IR détectées sur la peau interne d'une membrane

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution du groupement chimique
3 100 – 3 000	Elongation de =C-H du noyau de la PES (Neelakandan 2009)
1 674	Elongation de C=O de la PVP (Gaudichet-Maurin 2005)
1 576	C=C de la PES (Yadav et al. 2009, Neelakandan 2009, Prulho 2013)
1 482	C=C de la PES (Yadav et al. 2009, Neelakandan 2009, Prulho 2013)
1 402	Elongation de =C-H du noyau de la PES (Neelakandan 2009)
1 316, 1 294	Elongation asymétrique de SO ₂ (Yadav et al. 2009, Neelakandan 2009)
1 234	Elongation de C-O-C (Bégoïn et al. 2006, Yadav et al. 2009)
1 162	Elongation de SO ₂ (Prulho 2013)
1 142	Elongation symétrique de SO ₂ (Yadav et al. 2009, Neelakandan 2009)
1 102	Elongation de =C-H du noyau de la PES (Neelakandan 2009)
1 072	Non attribué
1 008	Elongation de =C-H du noyau de la PES (Gaudichet-Maurin 2005, Yadav et al. 2009)
862 – 702	Déformation de =C-H du noyau de la PES (Prulho 2013)

En parallèle à l'analyse de la surface interne de la membrane, l'ICCF à Clermont-Ferrand a établi un profil en profondeur en réalisant des spectres ATR-IR sur des membranes préalablement abrasées à différentes profondeurs (Prulho 2013). Il leur a été ainsi possible de quantifier la quantité relative de PVP sur une section de membrane, en utilisant le rapport de l'intensité de la bande 1 674 cm⁻¹ (A_{1674} , PVP) et de celle de la bande 1 142 cm⁻¹ (A_{1142} , PES, intense et supposée invariante), comme présenté en figure III.8.

**Figure III.8** – Evolution de la quantité relative de PVP sur une section de membrane neuve (adapté du manuscrit de thèse de Romain Prulho (Prulho 2013))

On peut s'apercevoir que la PVP est principalement concentrée au niveau de la surface interne de la membrane, sur une zone d'une épaisseur de 30 μm à 40 μm . On retrouve également de la PVP, en plus faible quantité et sur une épaisseur plus réduite du côté de la surface externe de la fibre.

I.4.2 Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

Une analyse de la surface interne par XPS permet d'autre part d'obtenir la composition atomique sur les premiers nanomètres. Les résultats obtenus pour une membrane neuve sont rapportés dans la table III.3. Etant donné que les motifs de répétition de la PES et de la PVP contiennent respectivement un seul atome de soufre et d'azote, le rapport $N / (N + S)$ est une évaluation directe de la fraction de PVP présente à l'extrême surface de la membrane (pourcentage molaire de PVP). En pondérant les pourcentages molaires de PES et de PVP par les masses molaires respectives de leurs motifs de répétition (232 g mol^{-1} et 110 g mol^{-1}), nous pouvons calculer que la PVP est présente à 17.1 % en masse (wt %) sur la surface interne de la fibre.

Table III.3 – Composition élémentaire de la surface interne d'une membrane neuve, déterminée par analyse XPS

	Composition élémentaire (%)				$\frac{N}{N + S}$
	S 2p	C 1s	N 1s	O 1s	
Membrane neuve	6.1 ± 0.2	73.8 ± 0.3	2.7 ± 0.2	17.3 ± 0.2	0.303

Il est important de remarquer ici qu'il n'est pas possible d'établir de correspondance entre l'intensité de la bande IR caractéristique de la PVP (A_{1674}) et la quantité de PVP déterminée par XPS car la profondeur d'analyse de ces deux techniques diffère et que, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, la répartition de la PVP n'est pas uniforme sur la section de la membrane.

II Stabilité chimique des membranes

Dans un premier temps, nous nous proposons de présenter le suivi des propriétés mécaniques des membranes lors de leur immersion statique dans des solutions de nettoyage. Cette étude nous permettra d'évaluer la stabilité (ou l'instabilité) des membranes au regard de ces différents agents.

II.1 Immersion statique en solutions acides et alcalines

Comme le montre la figure III.9, des membranes immergées dans des solutions de NaOH , HCl et H_2SO_4 (dont les caractéristiques sont présentées au chapitre II, paragraphe II.1) conservent leur intégrité mécanique après 7 jours de contact. La membrane apparaît donc stable (pas de dégradation des polymères affectant les propriétés mécaniques) en solution aqueuse, dans une gamme de pH allant de 0.8 à 13.

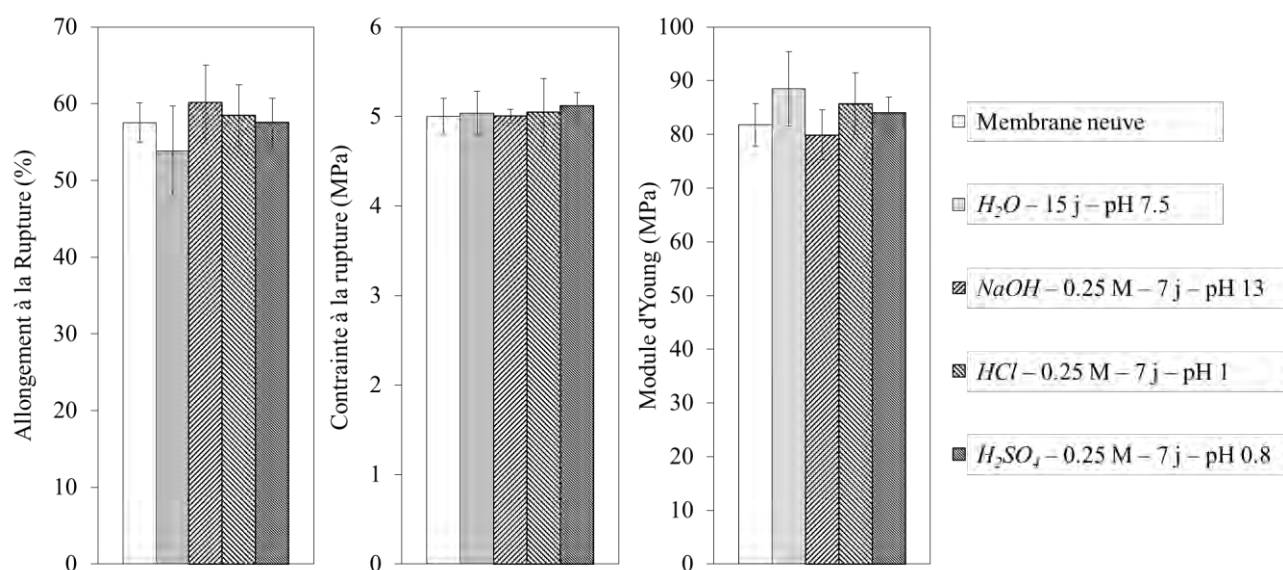


Figure III.9 – Propriétés mécaniques obtenues par essais de traction sur membranes neuves et ayant été immergées dans des solutions acides et alcalines

Ces résultats vont dans le sens des observations faites par Rouaix et par Bégoïn et al., qui démontrent respectivement la stabilité des propriétés mécaniques d'une membrane en PSf immergée dans une solution de $NaOH$ à pH 12.4 durant 128 jours et celle d'une membrane en PES immergée dans HNO_3 (pH 0) et $NaOH$ (pH 11.5) à 50 °C durant 120 jours (Rouaix 2005, Bégoïn et al. 2006).

II.2 Immersion statique en solutions oxydantes: H_2O_2 et $NaOCl$

Par la suite, les membranes sont mises en contact avec deux solutions oxydantes en immersion statique (figure III.10): le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'hypochlorite de sodium ($NaOCl$).

Concernant H_2O_2 , les deux conditions étudiées (6 000 ppm – 15 j et 700 ppm – 40 j, sans ajustement du pH) n'entraînent que des modifications mineures des propriétés mécaniques, avec des variations de l'allongement à la rupture et du module de Young inférieures à 10 % en comparaison aux valeurs initiales. En première évaluation, la membrane apparaît donc être faiblement affectée par une exposition prolongée à de fortes concentrations en H_2O_2 .

Les tendances observées pour l'hypochlorite de sodium sont différentes. En effet, une exposition d'une durée de 15 j à 2 000 ppm (soit une dose $d_{NaOCl} = 720 \cdot 10^3$ ppm h) à pH 12 n'affecte pas de façon marquée les propriétés mécaniques, alors qu'une exposition d'une durée de 15 j à 350 ppm (soit $d_{NaOCl} = 126 \cdot 10^3$ ppm h) avec ajustement du pH à une valeur de 8, entraîne une importante perte de ductilité de la membrane, avec un allongement à la rupture ε_R qui chute de $57.5 \pm 2.6 \%$ à $29.3 \pm 3.6 \%$.

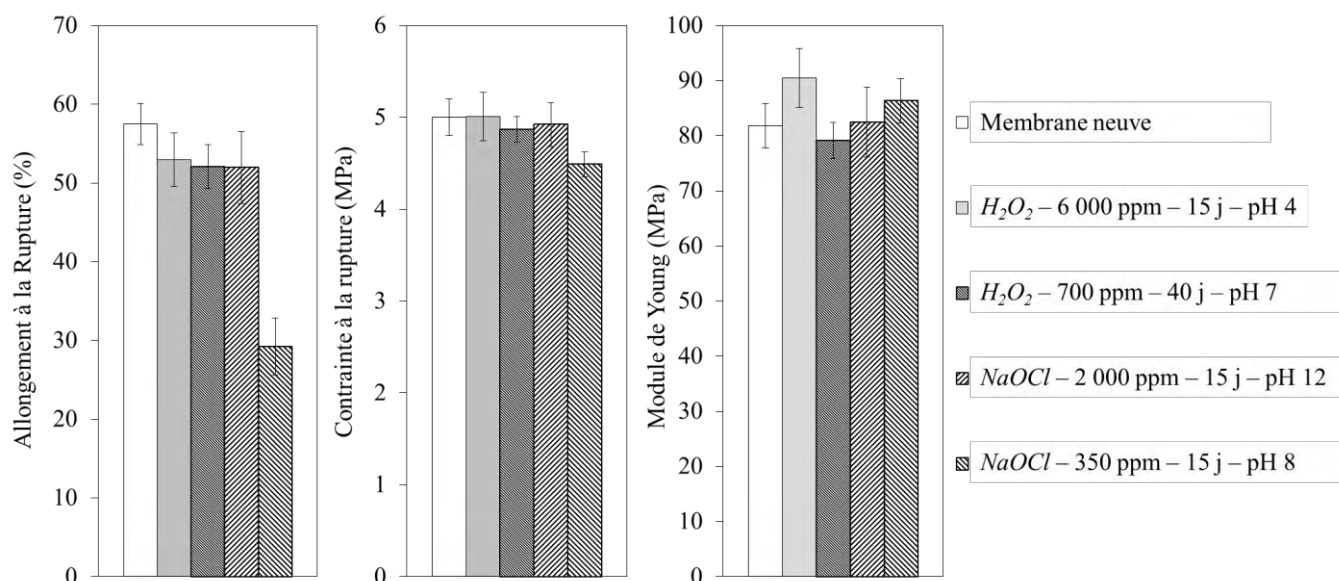


Figure III.10 – Propriétés mécaniques obtenues par essais de traction sur membranes neuves et ayant été immergées dans des solutions oxydantes de H_2O_2 et $NaOCl$

Dans les conditions étudiées jusqu'ici, seul l'hypochlorite (à pH 8) affecte donc de façon significative les propriétés mécaniques de la membrane. C'est pourquoi nous nous consacrerons par la suite à étudier en détail l'impact de $NaOCl$ sur la structure chimique et les performances des membranes.

Ces observations rejoignent les conclusions de nombreux auteurs qui rapportent la perte de ductilité de membranes constituées de PSf ou de PES au contact de l'hypochlorite. En particulier, Rouaix et al. mettent en évidence une diminution de ε_R beaucoup plus importante pour des membranes en PSf exposées à une solution de $NaOCl$ ([CLT] = 400 ppm) à pH 8, en comparaison à la même exposition à pH 12 (Rouaix et al. 2006). Gaudichet-Maurin et Thominet observe également une diminution de ε_R de membranes en PES lors de leur exposition à une solution d'hypochlorite à pH 8 (Gaudichet-Maurin 2005, Thominet et al. 2006).

III Immersions statiques dans des solutions de $NaOCl$

Dans ce paragraphe, tous les trempages sont réalisés à une concentration en CLT égale à 350 ± 25 ppm. Les variables étudiées sont le temps d'immersion des membranes et films modèles ainsi que le pH de la solution de trempage.

III.1 Dégradation des membranes fibres creuses

III.1.1 Propriétés mécaniques

L'impact de l'hypochlorite sur les propriétés mécaniques des membranes a, dans un premier temps, été évalué par des essais en traction uniaxiale. La figure III.11 présente des exemples d'enveloppes de

rupture pour des membranes neuves et immergées dans une solution d'hypochlorite ($[CLT] = 350 \pm 25$ ppm) à pH 8 durant 44 h et 672 h.

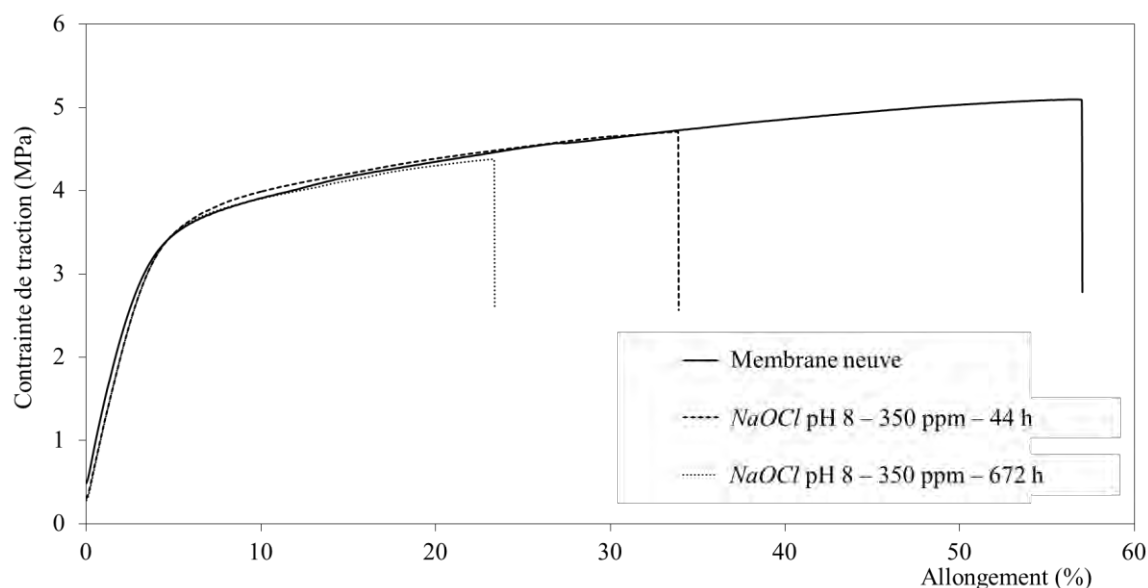


Figure III.11 – Enveloppes de rupture obtenues en traction uniaxiale de membranes neuves, et vieilles en trempage statique dans des solutions de $NaOCl$ à pH 8

On observe qu'après contact avec l'hypochlorite, l'enveloppe de la courbe contrainte / allongement des membranes reste inchangée dans le domaine élastique, alors que le comportement plastique est largement affecté, avec une amorce de rupture de plus en plus précoce. On remarque donc une importante diminution de l'allongement à la rupture ε_R , qui semble être dépendante du temps d'immersion de la membrane. Par conséquent, l'allongement à la rupture ε_R , sera le paramètre sur lequel nous concentrerons nos observations par la suite.

Nous rapportons sur la figure III.12 les valeurs de ε_R obtenues pour des temps de trempage allant de 1 h à 136 h, dans une solution de $NaOCl$ ($[CLT] = 350 \pm 25$ ppm), aux pH 6, 8 et 11 (a), ainsi que les valeurs de ε_R pour un trempage de 672 h (28 j) pour des pH compris entre 6 et 11 (b). Il apparaît clairement que les propriétés mécaniques des membranes sont d'autant plus altérées que le pH de la solution de $NaOCl$ dans laquelle elles sont immergées est proche des valeurs 7 et 8. A pH 8, la vitesse de diminution de ε_R est très importante durant les 2 premiers jours d'immersion, puis se stabilise, pour atteindre un palier à environ 25 ± 10 % (dernière valeur de la courbe à pH 8 de la figure III.12-a comparée à la valeur à pH 8 de la figure III.12-b). D'autre part, on remarque que les pH 10 et 11, n'induisent pas de diminution notable de ε_R , même pour un temps de trempage de 28 j (figure III.12-b).

En résumé, la perte de ductilité des membranes lorsqu'elles sont immergées dans $NaOCl$ dépend très fortement du pH de la solution, et les pH 7 et 8 apparaissent comme les plus néfastes.

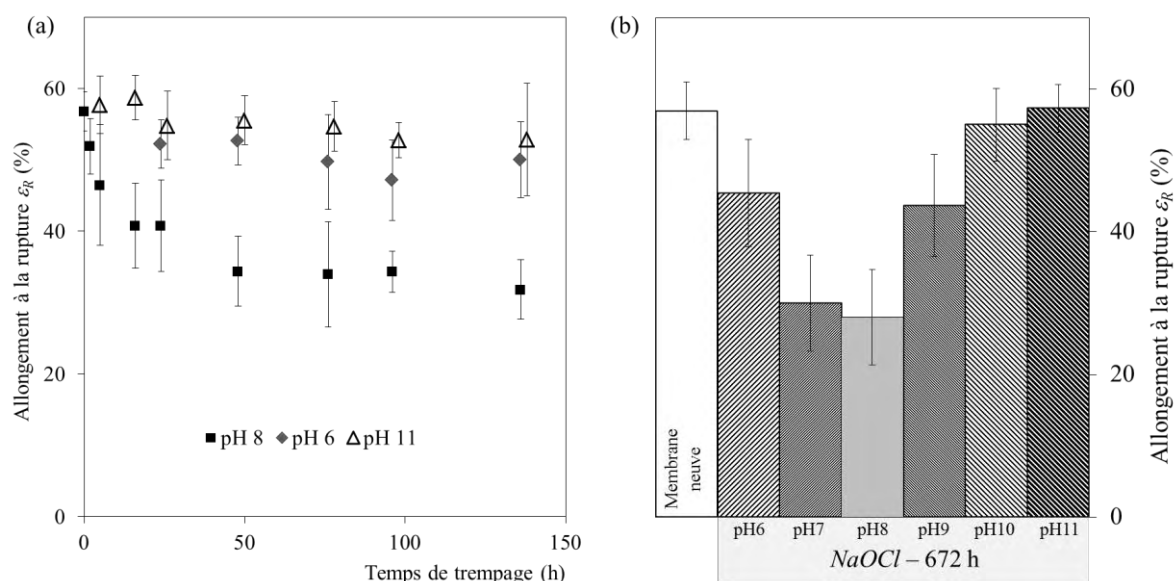


Figure III.12 – Allongement à la rupture pour des membranes immergées dans des solutions d’hypochlorite à pH 6, 8 et 11, pour des temps variables (a), et immergées durant 672 h dans des solutions d’hypochlorite ([CLT] = 350 ± 25 ppm) à différents pH (b)

III.1.2 Perméabilité à l’eau ultra-pure

Nous avons également évalué les modifications des propriétés de transfert des membranes, induites par l’exposition à l’hypochlorite. La figure III.13 rapporte les valeurs de $\frac{L_P}{\mu_{20}}$ obtenues pour des temps de trempage allant de 1 h à 136 h, dans une solution de *NaOCl* ([CLT] = 350 ± 25 ppm), aux pH 6, 8 et 11 (a), ainsi que l’augmentation relative de perméabilité, par rapport à la perméabilité initiale ($\frac{L_P}{L_{P_0}}$) pour un trempage de 672 h (28 j) et des pH compris entre 6 et 11 (b).

Pour les pH 6, 8 et 11 on observe une augmentation importante de $\frac{L_P}{\mu_{20}}$, qui atteint une valeur proche de deux fois la perméabilité initiale après 136 h de trempage statique. Cependant la perméabilité à l’eau des membranes immergées à pH 8 montre un comportement différent durant les premiers jours de trempage, avec une augmentation plus rapide que pour les pH 6 et 11 (figure III.13-a).

Pour des temps d’immersion importants $\frac{L_P}{\mu_{20}}$ se stabilise à une valeur de l’ordre de 1.9 à 2.2 fois la perméabilité initiale, et ce de façon indépendante du pH de la solution de trempage, contrairement à la tendance observée pour les propriétés mécaniques, comme le montre la figure III.13-b.

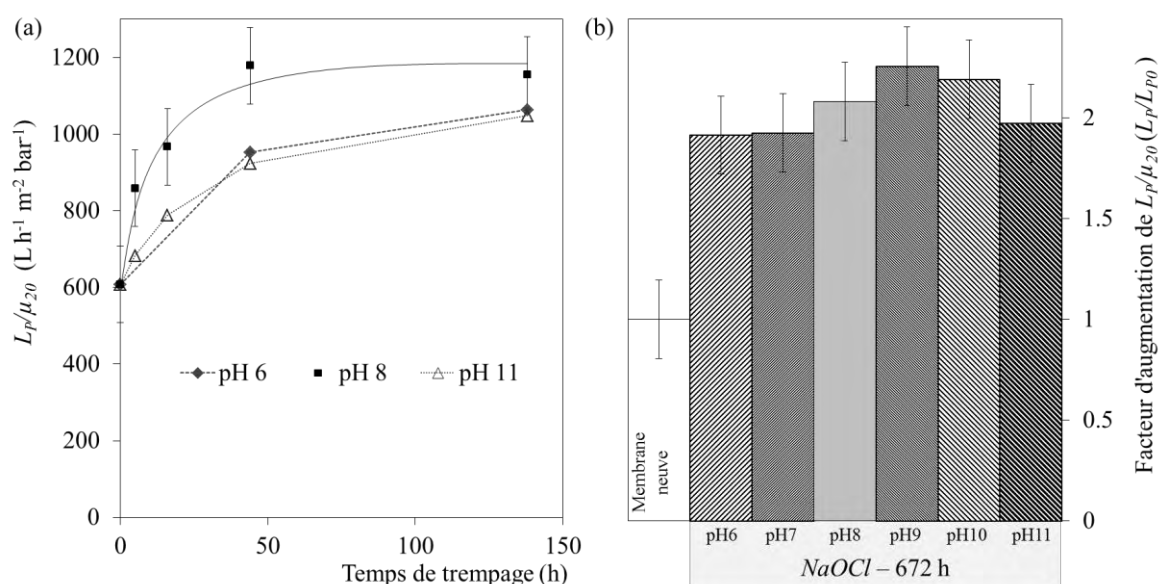


Figure III.13 – Perméabilité à l’eau ultra-pure pour des membranes immergées dans des solutions d’hypochlorite à pH 6, 8 et 11, pour des temps variables (a), et augmentation relative de la perméabilité pour des membranes immergées durant 672 h dans des solutions d’hypochlorite ($[\text{CLT}] = 350 \pm 25$ ppm) à différents pH (b)

A ce stade, il est donc démontré que l’immersion des membranes dans une solution d’hypochlorite engendre d’importantes modifications de leurs propriétés macroscopiques. Les valeurs de pH comprises entre 7 et 8 sont identifiées comme provoquant les modifications les plus significatives et / ou rapides. Pour des durées d’immersion longues, la perméabilité à l’eau, qui dépend principalement de l’évolution de la peau sélective (d’une épaisseur que nous avons estimé de l’ordre de 10 nm à 100 nm), et l’allongement à la rupture, qui dépend lui de l’état de dégradation de l’intégralité du matériau membranaire, ont un comportement différent vis-à-vis du pH. En effet, la perméabilité se stabilise à la même valeur quel que soit le pH, alors que ε_R est d’autant plus affecté que l’on se rapproche des pH 7 et 8. L’augmentation marquée de perméabilité que nous observons est en accord avec l’ensemble des résultats rapportés par les auteurs ayant étudié le comportement de membranes d’ultrafiltration contenant de la PVP (Wienk *et al.* 1995, Xu *et al.* 1999, Qin *et al.* 2002-2005, Arkhangelsky *et al.* 2007). On peut cependant noter que, contrairement à nos résultats, Rouaix et Yadav *et al.*, rapportent une influence du pH sur l’augmentation de $\frac{L_p}{\mu_{20}}$ pour des immersions prolongées dans NaOCl (Rouaix 2005, Yadav *et al.* 2010). En effet, Rouaix observe une augmentation de la perméabilité d’une membrane PSf, se stabilisant à 1.7 fois sa valeur initiale pour un trempage d’environ 430 h dans NaOCl ($[\text{CLT}] = 400$ ppm) à pH 8, alors qu’elle n’est multipliée que par un facteur 1.2 dans le cas d’un trempage identique à pH 12. De même, Yadav *et al.* multiplie par 4 la perméabilité de membranes PES immergées dans une solution d’hypochlorite ($[\text{CLT}] = 700$ ppm, durant 342 h) à pH 9, alors qu’un traitement identique à pH 12 conduit à une augmentation d’un facteur 2 seulement.

III.1.3 Morphologie

Des images SEM (Figure III.14) sont réalisées sur des membranes immergées 672 h dans $NaOCl$ ($[CLT] = 350 \pm 25$ ppm) à pH 8 (condition testée pour laquelle l'impact sur les propriétés macroscopiques est maximal).

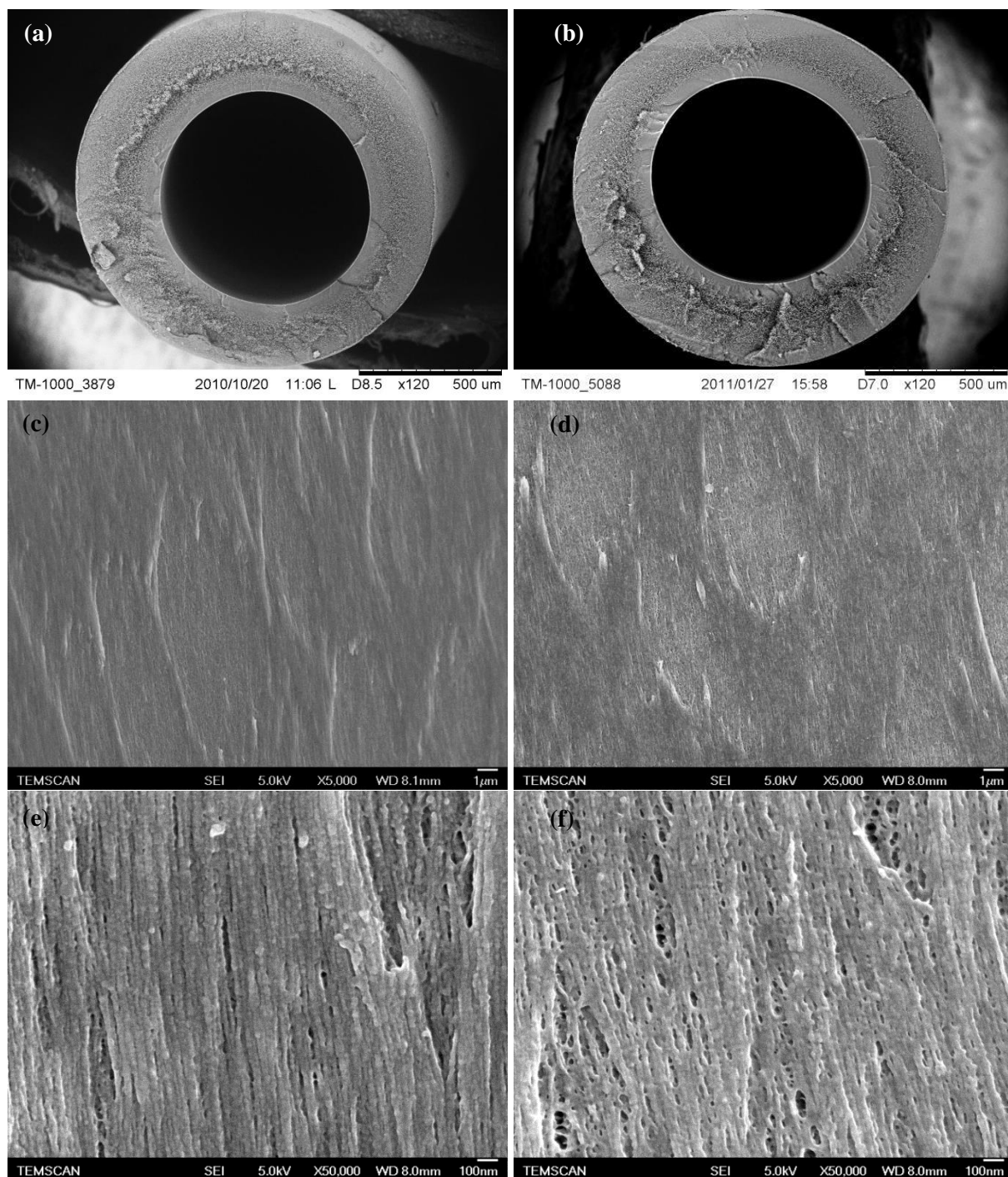


Figure III.14 – Exemples d’images SEM de la section cryo-fracturée et de la peau interne de membranes neuves (a, c et e) et immergées dans $NaOCl$ ($[CLT] = 350 \pm 25$ ppm) à pH 8 durant 672 h (b, d et f)

Une comparaison visuelle de l'état de surface et une étude statistique de l'évolution des diamètres internes et externes ne permettent pas de mettre en évidence des différences notables entre les membranes neuves et dégradées. Les diamètres moyens $D_{int} = 772.8 \pm 15.3 \mu\text{m}$ et $D_{ext} = 1\,320.4 \pm 32.1 \mu\text{m}$, mesurés sur 10 échantillons différents immergés dans NaOCl ne présentent pas de variation significative avec les diamètres obtenus pour les membranes neuves (chapitre III, paragraphe I.1.1). De plus l'apparence de la peau interne reste inchangée.

III.1.4 Structure Chimique

III.1.4.1 Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR-IR)

La figure III.15 présente des spectres ATR-IR obtenus sur la surface interne de membranes neuves et dégradées dans une solution d'hypochlorite (350 ppm – pH 8 – 672 h). Les spectres sont systématiquement corrigés en ajustant la bande $1\,142 \text{ cm}^{-1}$ (qui correspond à l'élongation symétrique de SO_2 , et que l'on considère invariante) à une valeur arbitraire de 1. Nous parlerons alors d'absorbance relative.

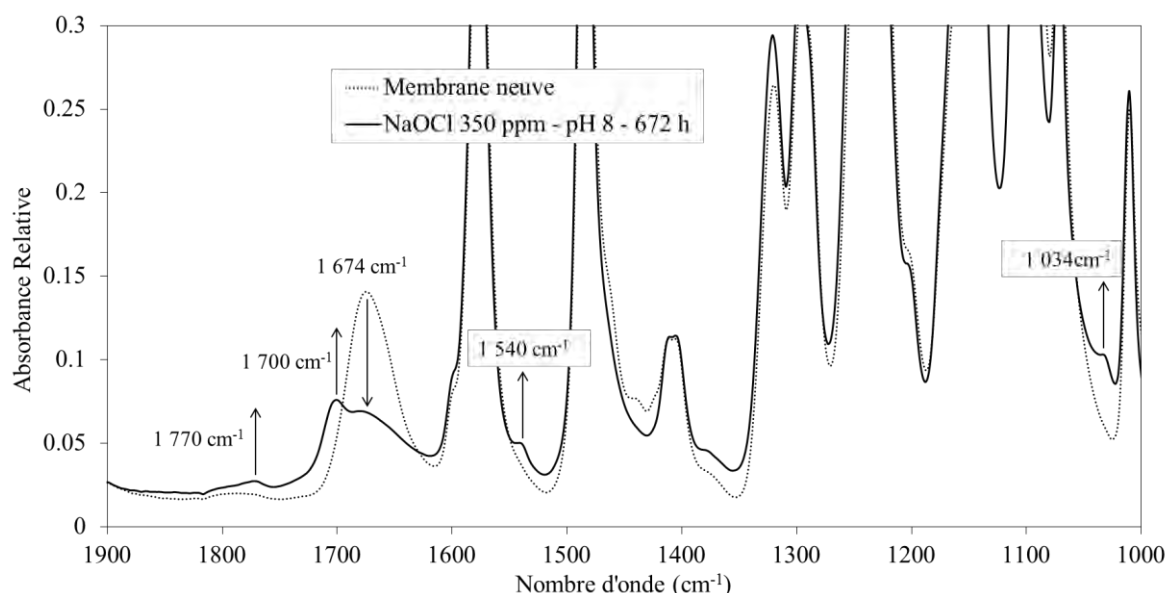


Figure III.15 – Exemples de spectres ATR-IR obtenus sur la surface interne de membranes neuves et vieilles dans une solution d'hypochlorite (350 ppm – pH 8 – 672 h)

L'intensité de la bande IR à $1\,674 \text{ cm}^{-1}$, attribuée à la vibration d'élongation du groupement amide de la PVP diminue après immersion dans la solution d'hypochlorite. Nous pouvons interpréter cette diminution comme provenant d'une dégradation de la PVP ou d'une diminution de la quantité de PVP présente sur les premiers microns de la surface interne de la membrane, ou d'une combinaison des deux.

La diminution de la bande amide de la PVP est accompagnée de l'apparition de 4 nouvelles bandes IR :

- à $1\,540\text{ cm}^{-1}$, $1\,700\text{ cm}^{-1}$ et $1\,770\text{ cm}^{-1}$, attribuées à des produits de dégradation de la PVP,
- et à $1\,034\text{ cm}^{-1}$, attribuée à un produit de l'oxydation de la PES.

En s'appuyant sur les travaux menés à l'ICCF (*Prulho 2013*) sur des films modèles PES et PES / PVP (*cf.* paragraphe III.2) il est possible d'identifier, d'une part, les produits de dégradation de la PVP comme étant un succinimide ($1\,700 / 1\,770\text{ cm}^{-1}$) et un amide secondaire ($1\,540\text{ cm}^{-1}$) et d'autre part, la bande à $1\,034\text{ cm}^{-1}$ comme étant due à l'hydroxylation du cycle aromatique de la PES, conduisant à la formation d'un phénol ortho-substitué (figure III.16).

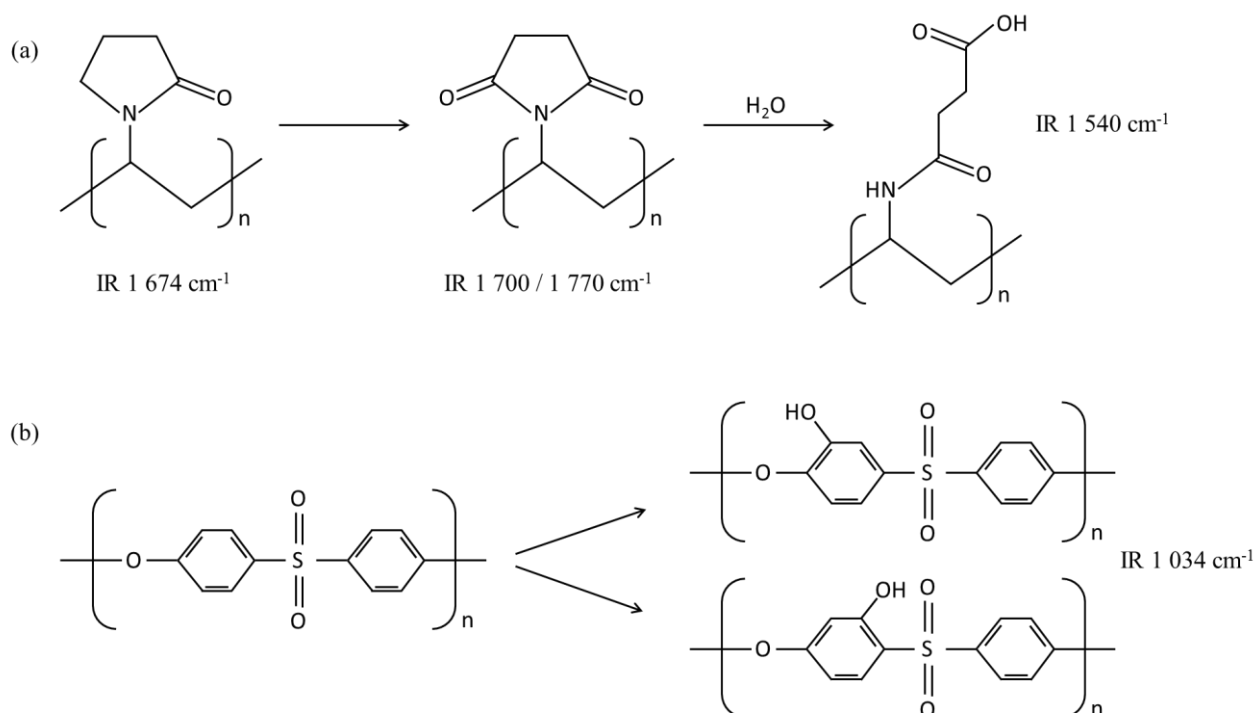


Figure III.16 – Produits de dégradation de la PVP (a) et de la PES (b), identifiés par analyse ATR-IR

Nous pouvons remarquer ici que les produits de dégradation détectés par ATR-IR n'induisent pas de ruptures de chaîne au niveau de la PVP ou de la PES. Concernant la PES, l'identification de la bande IR à $1\,034\text{ cm}^{-1}$ comme provenant de la formation d'un phénol ortho-substitué diffère de l'interprétation faite par différents auteurs (*Bégoin et al. 2006, Arkhangelsky et al. 2007, Yadav et al. 2009*) qui l'attribuent à un groupement sulfonate ou acide sulfonique (la validation de la présence de phénols ortho-substitués sur des films modèles PES / PVP est présentée au paragraphe III.2).

Nous avons également évalué l'impact du pH de la solution d'hypochlorite sur la diminution de la bande attribuée au groupement amide de la PVP. La figure III.17 rapporte l'évolution de cette bande, normalisée par sa valeur initiale ($A_{1674}(t) / A_{1674}(t_0)$), en fonction du temps de trempage et du pH de la solution d'hypochlorite. Pour les 3 pH étudiés, l'intensité de la bande amide de la PVP diminue lors du trempage, cependant on note une diminution plus rapide et plus importante à pH 8.

Nous retrouvons donc bien au niveau moléculaire les tendances observées au niveau macroscopique, avec une dégradation plus marquée pour un pH de trempage proche de 8.

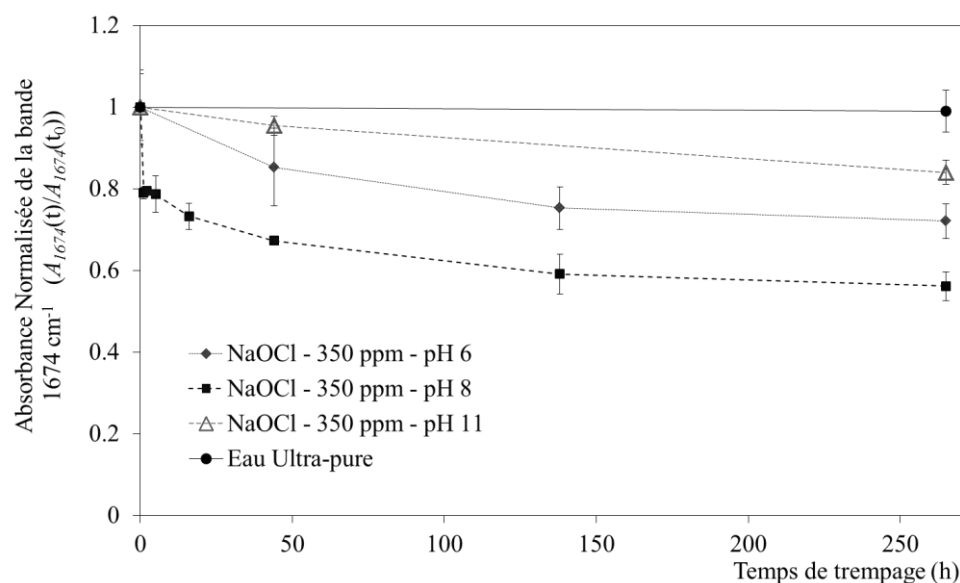


Figure III.17 – Evolution de la bande amide de la PVP (1674 cm^{-1}) en fonction du temps de trempage dans des solutions de *NaOCl* ($[CLT] = 350\text{ ppm}$) aux pH 6, 8 et 11 et dans de l’eau ultra-pure

III.1.4.2 Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

L’évolution de la composition chimique de l’extrême surface de la peau interne des membranes lors de leur immersion dans l’hypochlorite est étudiée par XPS. Comme le montre la table III.3, l’exposition à *NaOCl* à pH 8 et 11 engendre une diminution du rapport $N / (N + S)$. On peut ainsi calculer (cf. paragraphe I.4.2) que la PVP représente 17.1 wt % de la composition de la surface d’une membrane neuve, alors qu’elle ne représente plus que 12.3 wt % et 14.8 wt % de la surface de membranes immergées durant 265 h dans des solutions d’hypochlorite (350 ppm) à des pH respectifs de 8 et 11.

Nous démontrons ainsi que l’exposition à *NaOCl* engendre à la fois une dégradation de la PVP (identification de produits de dégradation par ATR-IR) et une diminution de la quantité de PVP en surface de la membrane (baisse de l’intensité de la bande amide en ATR-IR et diminution du pourcentage massique obtenu par XPS). Etant donné que l’immersion prolongée dans une solution d’eau ultra-pure ne se traduit par aucune modification au niveau du spectre ATR-IR (cf. figure III.17), nous pouvons affirmer que la dégradation de la PVP au contact de l’hypochlorite engendre des modifications qui conduisent à son départ partiel de la membrane.

Nous pouvons également remarquer que la perte de PVP est plus importante à pH 8 qu’à pH 11, pour un temps de trempage équivalent, ce qui correspond aux tendances observées en ATR-IR. A cette différence s’ajoute une quantité de chlore ($Cl\ 2p$) présente en surface de la membrane immergée à pH 8 plus importante que celle détectée pour une membrane immergée à pH 11, alors que les quantités de

sodium (*Na* 1s) restent du même ordre. A pH 8, un mécanisme de dégradation conduisant à une fixation de chlore sur le matériau membranaire serait donc envisageable.

Table III.3 – Composition élémentaire de la surface interne de membranes neuves et vieilles (*NaOCl* 350 ppm – 265 h – pH 8 et 11), déterminée par analyse XPS

	Composition élémentaire (%)						<i>N</i>
	<i>S</i> 2p	<i>C</i> 1s	<i>N</i> 1s	<i>O</i> 1s	<i>Cl</i> 2p	<i>Na</i> 1s	<i>N + S</i>
Membrane neuve	6.1 ± 0.2	73.8 ± 0.3	2.7 ± 0.2	17.3 ± 0.2	-	-	0.303
<i>NaOCl</i> pH 8	6.4 ± 0.1	71.8 ± 0.3	1.9 ± 0.1	19.1 ± 0.2	0.61 ± 0.05	0.13 ± 0.03	0.226
<i>NaOCl</i> pH 11	6.3 ± 0.1	73.7 ± 0.2	2.3 ± 0.1	17.5 ± 0.2	0.07 ± 0.02	0.18 ± 0.04	0.270

Si on se reporte à la figure III.8 du paragraphe I.4.1 de ce chapitre, nous pouvons estimer que la PVP n'est présente que sur les 35 premiers microns en dessous de la surface interne (épaisseur e_{int}) et sur une épaisseur d'environ 10 μm au niveau de la surface externe (e_{ext}). On peut d'autre part remarquer que la quantité maximale de PVP se trouve à l'extrême surface de la membrane. Nous pouvons ainsi estimer la quantité maximale de PVP sur l'intégralité de l'épaisseur de la membrane par le calcul suivant (en considérant que *PVP wt %* est constant et égal à *PVP_S wt %* pour les zones où la PVP est présente):

$$PVP \text{ wt \%} = PVP_S \text{ wt \%} * \frac{2*(e_{int}+e_{ext})}{D_{ext}-D_{int}} \quad \text{Eq.III.5}$$

Avec *PVP_S wt %*, le pourcentage massique de PVP sur la surface interne de la membrane, déterminé par XPS (17.1 wt % pour la membrane neuve).

Il est alors possible d'affirmer que la quantité de PVP sur l'intégralité de la membrane neuve est inférieure à 2.90 wt % et inférieure à 2.08 wt % pour la membrane immergée 265 h dans l'hypochlorite à pH 8.

III.1.5 Masse molaire des polymères constitutifs

Afin de confirmer les évolutions des propriétés macroscopiques, et en particulier la diminution marquée de l'allongement à la rupture, qui laisse présager d'un phénomène de rupture de chaînes des polymères constitutifs de la membrane, une analyse de leurs masses molaires est réalisée. Dans un premier temps, les masses molaires moyennes de la PES de membranes neuves et vieilles sont déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), puis une estimation de l'évolution de la valeur locale de la masse molaire est obtenue à différentes profondeurs sur des membranes neuves et vieilles en déterminant des nano- T_g par microscopie à force atomique (AFM-VITA).

III.1.5.1 Chromatographie d'exclusion stérique

Les masses molaires obtenues à partir de l'analyse des chromatogrammes de membranes neuves et vieilles dans des solutions d'hypochlorite ($[CLT] = 350 \pm 25$ ppm) à pH 8 et différents temps de trempage sont rapportées dans la table III.4.

Tous les chromatogrammes obtenus présentent une distribution monomodale, alors que la membrane est constituée d'au minimum deux polymères (la PES et la PVP). Deux causes peuvent expliquer cette observation : la PES et la PVP possèdent des distributions de masses molaires proches ou la PVP est présente en trop faible quantité pour être détectée par SEC. Etant donné que l'on estime que la PVP représente moins de 3 wt % de la totalité du matériau membranaire (*cf.* paragraphe III.4.2), il est raisonnable de penser que sa contribution au chromatogramme est négligeable. Nous attribuerons donc l'intégralité de la distribution monomodale à la PES.

Table III.4 – Masses molaires moyennes de la PES de membranes neuves et vieilles dans des solutions d'hypochlorite ($[CLT] = 350 \pm 25$ ppm) à pH 8 à différents temps de trempage

	M_p (g mol ⁻¹)	\bar{M}_n (g mol ⁻¹)	\bar{M}_w (g mol ⁻¹)	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
Membrane neuve	38 406 ± 1 044	16 090 ± 875	41 132 ± 2 201	2.55 ± 0.08
NaOCl pH 8 – 84 h	37 229	15 334	39 620	2.58
NaOCl pH 8 – 192 h	37 646	15 835	40 944	2.58
NaOCl pH 8 – 672 h	36 407	15 407	38 810	2.52
NaOCl pH 8 – 986 h	35 751	15 088	37 761	2.5

Même pour des temps d'exposition très longs, la distribution de masses molaires ne semble pas être affectée de façon marquée. On observe un léger décalage vers les plus faibles poids moléculaires, qui n'est cependant significatif, en prenant en compte l'écart type obtenu sur les membranes neuves, que pour un trempage supérieur à 672 h. Il est donc possible de conclure que la masse molaire de la PES est relativement stable au cours du vieillissement. Par conséquent, dans les conditions que nous étudions, la PES ne semble pas subir de phénomène de rupture de chaînes à grande échelle.

Ces résultats sont cohérents avec les observations faites par Thominette et al., qui rapportent une valeur de \bar{M}_w inchangée pour des membranes PES immergées jusqu'à 90 h dans une solution de NaOCl ($[CLT] = 400$ ppm, à pH 8) (Thominette et al. 2006). Cependant, ils vont à l'encontre du mécanisme de rupture de chaînes de la PES au niveau de la liaison C–S du groupement sulfone proposé par différents auteurs à partir de l'interprétation de spectres ATR-IR (Bégoïn et al. 2006, Arkhangelsky et al. 2007, Yadav et al. 2009).

Les évolutions observées au niveau des propriétés macroscopiques ne seraient donc pas induites, comme on aurait pu s'y attendre, par des ruptures de chaînes du matériau constituant en grande majorité la membrane (*i.e.* la PES).

III.1.5.2 AFM mode VITA

Pour étudier plus finement les évolutions de masses molaires au sein de la membrane, Romain Prulho (Prulho 2013) a réalisé à l'ICCF des mesures de nano- T_g par AFM-VITA sur des membranes neuves et vieilles dans des solutions d'hypochlorite ($[CLT] = 350 \pm 25$ ppm) à pH 8 durant 672 h.

L'AFM-VITA permet de déterminer la température de déflexion du levier correspondant à la température de transition vitreuse locale du matériau en contact avec la pointe (nano- T_g). L'analyse est combinée à des abrasions en profondeur afin de déterminer la nano- T_g à différents points de la section de la membrane. Les résultats obtenus pour des membranes neuves et vieilles sont rapportés en figure III.18.

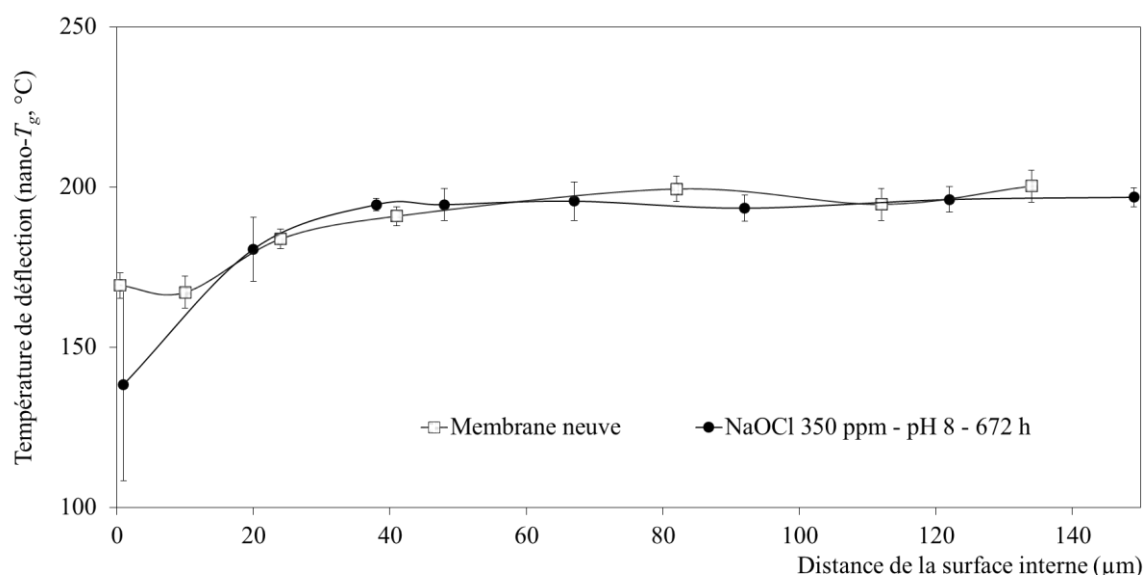


Figure III.18 – Evolution de la température de déflexion (nano- T_g) en fonction de la distance à la surface interne pour une membrane neuve et une membrane vieillie ($NaOCl$ 350 ppm – pH 8 – 672 h) (Prulho 2013)

Au niveau de la surface interne de la membrane neuve, la nano- T_g est d'environ 165 °C. En dessous de la surface, cette valeur augmente, jusqu'à se stabiliser à environ 195 °C à partir de 30 μm de profondeur. La bibliographie donne généralement, pour la PVP, des valeurs de T_g comprises dans une gamme allant de 140°C à 175°C, selon sa masse molaire (Mark 1999, Sakurai et al. 2000, Xu et al. 2002). Concernant la PES, on trouvera communément des valeurs de 180 à 230 °C (Mark 1999, Sasuga et al. 1999, Li et al. 2005). D'autre part, en se reportant aux analyses ATR-IR en profondeur présentées au paragraphe I.4.1, la PVP n'est détectée que sur une zone de 30 à 40 μm en dessous de la

surface interne de la membrane. Nous pouvons donc attribuer les nano- T_g obtenues sur les 30 premiers microns à un mélange PES / PVP et les nano- T_g détectées en dessous de cette épaisseur à la PES seule.

Après immersion dans une solution d'hypochlorite, seules les nano- T_g de surface sont affectées, avec, à l'extrême surface, une diminution d'environ 27 °C. Cette diminution s'accompagne d'une importante augmentation de l'écart type probablement due à l'hétérogénéité de la dégradation en surface. Aucune évolution de la nano- T_g en profondeur de la membrane n'est détectée.

Cependant, nous avons démontré précédemment que l'immersion des membranes dans une solution de $NaOCl$ engendre une diminution de la quantité de PVP présente à la surface de celles-ci (conclusions des paragraphes III.4.1 et III.4.2). Si on suppose les masses molaires de la PVP et de la PES inchangées, nous devrions alors obtenir une augmentation de nano- T_g en surface de la membrane dégradée, pour se rapprocher de la T_g de la PES seule. La diminution de 27 °C de la nano- T_g de surface observée après vieillissement nous permet donc bien de conclure que des ruptures de chaînes sont mises en évidence, et que celles-ci ont lieu uniquement en surface de la membrane, dans la zone de coexistence de la PES et de la PVP. Plus en profondeur, lorsque la PVP est absente, aucune modification de masse molaire n'est observée.

Un mécanisme induisant des ruptures de chaînes (et concourant aux modifications identifiées au paragraphe VII.1.4.1) est donc recherché. Grâce à des analyses complémentaires sur de la PVP dissoute dans une solution d'hypochlorite (*Prulho 2013*), l'ICCF propose un mécanisme d'oxydation radicalaire similaire à celui proposé par Wienk et al. (*cf.* chapitre I, paragraphe II.3.2.1.1.1, figure I.13-b) avec une coupure en β de la chaîne carbonée de la PVP (figure III.19). Ce mécanisme conduit à la formation d'un imide qui possède une vibration IR de faible intensité située aux alentours de 1 735 cm^{-1} . Ce produit de dégradation ne peut pas être détecté par ATR-IR, puisque masqué par la bande amide à 1 674 cm^{-1} de la PVP et par celles de la succinimide (1 700 / 1 770 cm^{-1}).

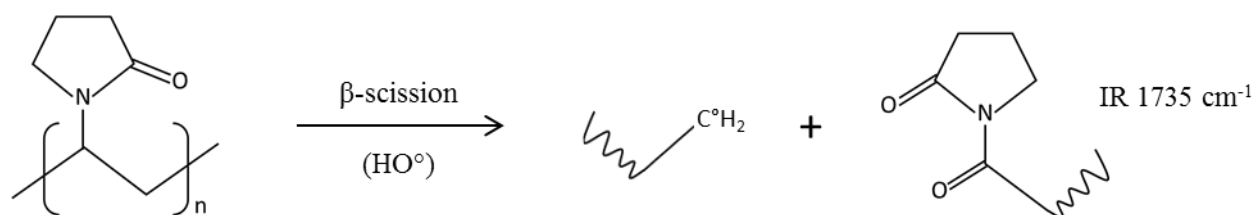


Figure III.19 – Proposition de mécanisme de coupure de chaîne de la PVP (*Prulho 2013*)

III.2 Dégradation de films polymères modèles (*Prulho 2013*)

Afin de comprendre les évolutions moléculaires que nous venons d'exposer pour des membranes composées de PES / PVP, l'ICCF a mené une étude portant sur la dégradation de films polymères modèles. Ces films denses sont composés de PES pure et de mélanges PES / PVP (5, 20 et 50 wt %),

comme décrit au chapitre II, paragraphe I.2. Les principaux résultats qui découlent de cette étude sont les suivants :

Il est montré qu'un film exclusivement constitué de PES présente une stabilité parfaite lors de sa mise en contact avec une solution d'hypochlorite. Ainsi, aucune modification de sa structure chimique n'est décelée après une immersion durant 176 h dans une solution de $NaOCl$ à pH 8 et une concentration en CLT de 13 000 ppm. Cette stabilité est expliquée par l'absence d'hydrogène labile de sa structure. On peut noter ici que ces conclusions confortent les résultats des travaux de Gaudichet-Maurin, qui démontrent que, en contact avec $NaOCl$ à pH 8, la PES est nettement moins réactive que la PSf et qui concluent à l'attaque de la PSf préférentiellement au niveau du groupement isopropylène, comportant des hydrogènes labiles (*Gaudichet-Maurin 2005*).

Il est d'autre part démontré que la structure chimique des films constitués d'un mélange PES / PVP soumis au même type de traitement, présente des modifications importantes. Pour les mélanges contenant 5 et 20 wt % de PVP, l'analyse ATR-IR montre la diminution de la bande correspondant au groupement amide de la PVP ($1\,674\text{ cm}^{-1}$), et l'apparition des bandes à $1\,540\text{ cm}^{-1}$, $1\,700\text{ cm}^{-1}$ et $1\,770\text{ cm}^{-1}$, attribuées aux produits de dégradation de la PVP, comme nous avons pu le mettre en évidence pour les membranes au paragraphe III.1.4.1.

Enfin, le mélange contenant 50 wt % de PVP est le seul dont la dégradation induit, en plus des bandes attribuées à l'oxydation de la PVP, l'apparition de la bande à $1\,034\text{ cm}^{-1}$, qui est donc logiquement attribuée à un produit de dégradation de la PES. Ce produit de dégradation est identifié à l'aide d'un traitement au tétra-fluorure de soufre SF_4 (qui permet de substituer des groupements hydroxyles, notamment de phénols, par un atome de fluor) comme étant un phénol ortho-substitué.

Il est intéressant de noter que pour observer l'oxydation de la PES au sein d'un film dense, la présence de 50 wt % de PVP est nécessaire, alors que dans le cas d'un matériau poreux (fibre creuse), ce pourcentage est bien plus faible.

III.3 Conclusion partielle

L'ensemble de ces résultats permet de conclure, d'une part, que la PVP est particulièrement sensible lorsqu'elle est mise en contact avec l'hypochlorite de sodium. L'action de $NaOCl$ sur la PVP se traduit par deux mécanismes distincts, l'un n'affectant pas la masse molaire moyenne de la PVP (formation de succinimide puis ouverture de cycle) et le second induisant des ruptures de chaînes (β -scission). L'avancement de la dégradation de la PVP (qui est caractérisé par la diminution de la bande IR $1\,674\text{ cm}^{-1}$) apparaît être dépendant du pH de la solution de $NaOCl$, et présente un maximum à pH 8. D'autre part, ces résultats démontrent que l'hypochlorite n'induit une dégradation de la PES qu'en présence de PVP, et qu'un intermédiaire réactionnel, produit lors de la dégradation de la PVP, serait donc probablement responsable de l'oxydation de la PES. Plus précisément, la présence combinée de

NaOCl (pH 8) et de PVP conduit à l'oxydation de l'aryle de la PES en phénol ortho-substitué, n'induisant pas de ruptures de chaînes. Ces évolutions moléculaires se traduisent au niveau macroscopique par une perte de ductilité et une augmentation de perméabilité des membranes.

IV Mise en évidence des espèces responsables de la dégradation

Nous avons montré précédemment que la dégradation induite par l'hypochlorite est fortement dépendante du pH de trempage, avec, en particulier, des modifications de la chimie de surface et une perte de ductilité de la membrane plus importantes pour des valeurs de pH comprises entre 7 et 8. Afin d'expliquer ces observations, nous déterminerons dans cette partie les espèces responsables de la dégradation.

IV.1 Hypothèse de l'attaque radicalaire

En se référant au diagramme de prédominance de HClO et ClO^- (cf. chapitre I, figure I.9), que nous avons reproduit pour une température de 20 °C en figure III.20, on peut s'apercevoir que la gamme de pH comprise entre pH 7 et pH 8 correspond précisément au domaine de coexistence de HClO et ClO^- .

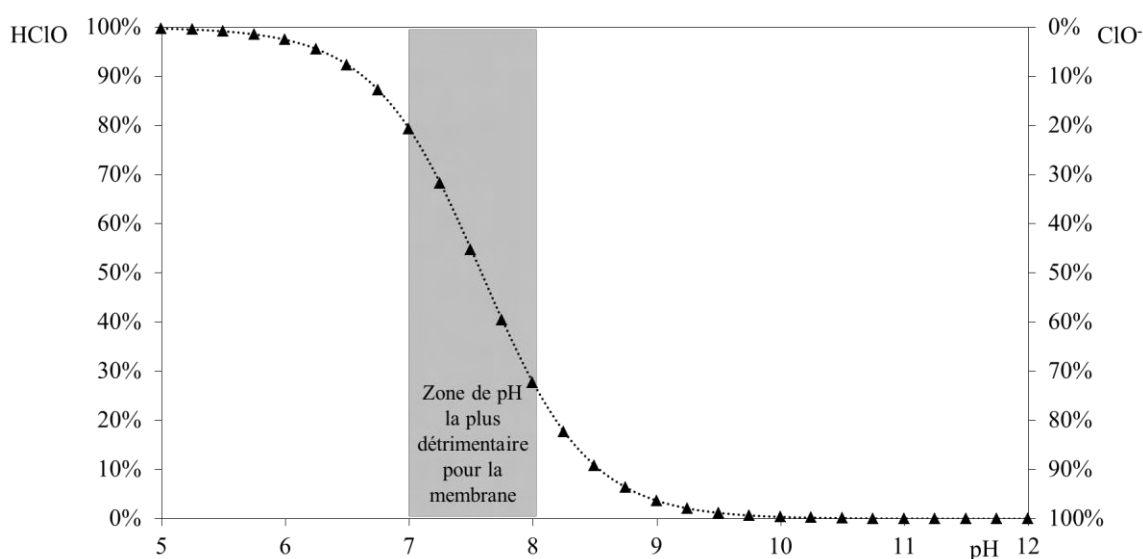


Figure III.20 – Domaines de prédominance de l'acide hypochloreux (HClO) et de l'ion hypochlorite (ClO^-) en solution aqueuse à 20 °C

Dans ces conditions, la réaction entre HClO et ClO^- proposée par Wienk et al. (cf. chapitre I, Eq.I.15) est susceptible d'être favorisée et de conduire à la formation de radicaux libres (HO^\bullet et ClO^\bullet) en grande quantité.

La correspondance entre la zone de pH la plus préjudiciable pour la membrane et la coexistence de HClO et ClO^- nous permet donc de formuler l'hypothèse suivante : des espèces radicalaires pourraient jouer un rôle prépondérant dans la dégradation des membranes PES / PVP lors de leur immersion dans NaOCl .

IV.2 Ajout d'un inhibiteur radicalaire (*tBuOH*)

Dans le but d'apporter un premier élément de validation à l'hypothèse d'une origine radicalaire des mécanismes de dégradation lors du contact avec *NaOCl*, nous avons, étudié l'impact de l'ajout, dans la solution de *NaOCl*, d'un inhibiteur radicalaire, le 2-méthylpropan-2-ol (*tBuOH*). Si des radicaux sont mis en jeu lors du processus d'oxydation des polymères de la membrane, l'ajout de *tBuOH* devrait ralentir la dégradation. La figure III.21 présente les résultats obtenus en caractérisant l'avancement de la dégradation par essais de traction uniaxiale. L'ajout de *tBuOH* a été réalisé aux pH 6 et 8. A pH 6, aucune influence de l'ajout de *tBuOH* n'est détectée sur l'évolution de l'allongement à la rupture ε_R (figure III.21-a). La cinétique de dégradation à ce pH étant relativement faible (cf. paragraphe III.1), la diminution de ε_R de la membrane n'est que très limitée et il est difficile de conclure quant à l'implication d'une espèce radicalaire. Les résultats obtenus à pH 8 (figure III.21-b) montrent quant à eux une influence marquée de l'ajout de *tBuOH*. En effet, la perte de ductilité de la membrane est fortement ralentie par l'addition de l'inhibiteur radicalaire.

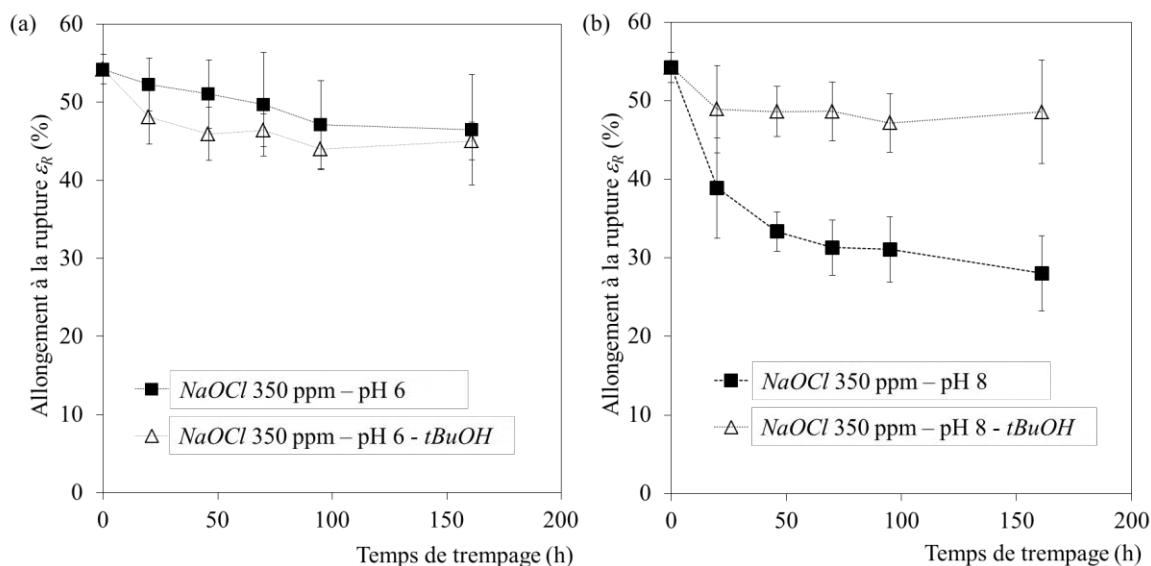


Figure III.21 – Evolution de l'allongement à la rupture ε_R pour des membranes immergées dans des solutions d'hypochlorite de sodium à pH 6 (a) et à pH 8 (b), avec et sans addition de 2-méthylpropan-2-ol (*tBuOH*, 2 g L⁻¹)

Afin de confirmer ce résultat, des analyses ATR-IR sont également réalisées sur la peau interne de membranes immergées 265 h dans *NaOCl* ([CLT] = 350 ppm) à pH 8, avec et sans *tBuOH*. Des exemples de spectres obtenus sont présentés à la figure III.22. De la même façon que pour les propriétés mécaniques, l'addition de l'inhibiteur radicalaire ralentit très fortement la diminution de la bande à 1 674 cm⁻¹ (amide de la PVP) et la formation des bandes d'oxydation de la PVP (1 700 cm⁻¹ et 1 770 cm⁻¹).

Cette expérience nous permet donc d'affirmer que le mécanisme d'oxydation de la PVP par *NaOCl* à pH 8 met en jeu des espèces radicalaires.

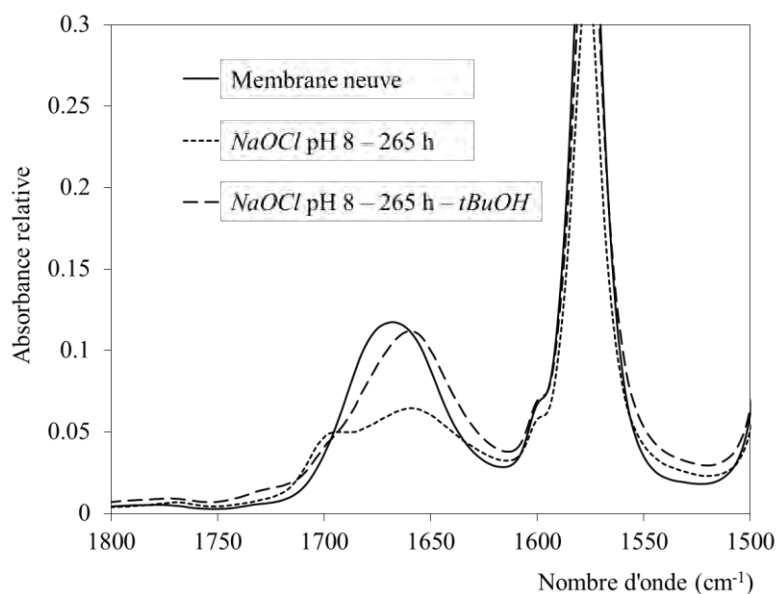


Figure III.22 – Spectre ATR-IR dans la zone de la bande $1\,674\text{ cm}^{-1}$ pour une membrane neuve et des membranes immergées dans des solutions d’hypochlorite de sodium à pH 8 ($[\text{CLT}] = 350\text{ ppm}$), avec et sans addition de $t\text{BuOH}$ (2 g L^{-1})

IV.3 Dégradation thermo-oxydative (Prulho 2013)

Toujours dans le but de confirmer l’origine radicalaire des mécanismes de dégradation lors du contact avec NaOCl , l’ICCF a réalisé des vieillissements de membranes par thermo-oxydation (à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, durant 60 j).

Sachant que les oxydations induites par traitement thermique sont exclusivement d’origine radicalaire (Krongauz 2009), l’objectif d’une telle expérience est de caractériser le vieillissement oxydatif des membranes selon un processus radicalaire et de le comparer aux modifications induites par NaOCl .

La figure III.23 présente le spectre d’une membrane ayant subi un traitement thermo-oxydatif. Il apparaît très clairement les mêmes évolutions que pour des membranes immergées dans NaOCl (cf. figure III.15) avec une diminution de la bande du groupement amide de la PVP ($1\,674\text{ cm}^{-1}$) et l’apparition des bandes correspondant aux produits de dégradation de la PVP et de la PES ($1\,770\text{ cm}^{-1}$, $1\,700\text{ cm}^{-1}$ et $1\,034\text{ cm}^{-1}$).

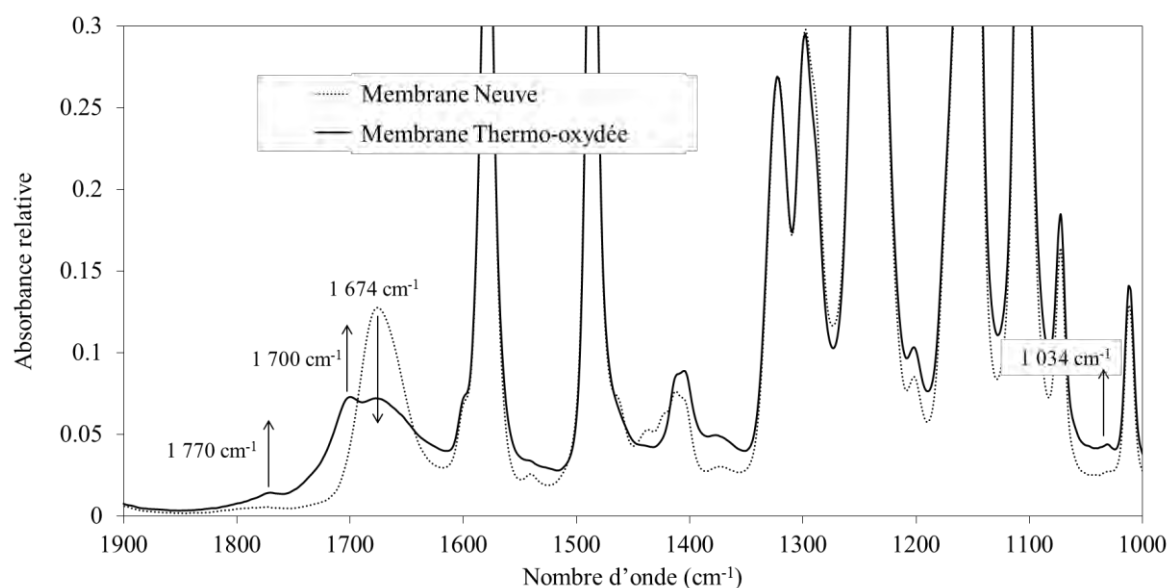


Figure III.23 – Exemples de spectres ATR-IR obtenus sur la surface interne d’une membrane neuve et d’une membrane vieillie par traitement thermique à 100 °C durant 60 jours (adapté du manuscrit de thèse de Romain Prulho (*Prulho 2013*))

IV.4 Identification d’espèces radicalaires dans *NaOCl* par EPR

L’étape ultime dans la démonstration d’un mécanisme d’oxydation par voie radicalaire pouvant expliquer nos observations est la détection et l’identification des espèces radicalaires présentes dans une solution d’hypochlorite de sodium en fonction de son pH. Pour ce faire, des analyses par résonance paramagnétique électronique (EPR) de solutions de *NaOCl* ont été réalisées avec l’aide du Dr. Brigitte Pépin-Donat et de Christian Lombard, du Commissariat à l’Energie Atomique et aux Energies Alternatives (SPrAM (UMR 5819) / INAC, CEA, Grenoble).

Comme décrit précédemment (chapitre II, paragraphe IV.2.2), la détection des radicaux n’est pas directe et un mélange d’hypochlorite, d’un piège à radicaux (PTBN) et d’un intermédiaire réactionnel (*HCOONa*) est utilisé.

Les résultats obtenus pour des mélanges *NaOCl* / PTBN / *HCOONa* aux pH 6, 7, 8, 9 et 12 sont présentés en figure III.24. Nous obtenons une détection de radicaux aux pH 6, 7 et 8 alors qu’aucun signal n’est observé aux pH 9 et 12. Une première interprétation visuelle de l’allure des spectres aux pH 6, 7 et 8 nous permet d’identifier la présence d’au moins 3 espèces radicalaires (de structures hyperfines différentes). Nous pouvons remarquer qu’à pH 8, les mêmes espèces semblent apparaître, mais dans des rapports différents de ceux obtenus à pH 6 et 7.

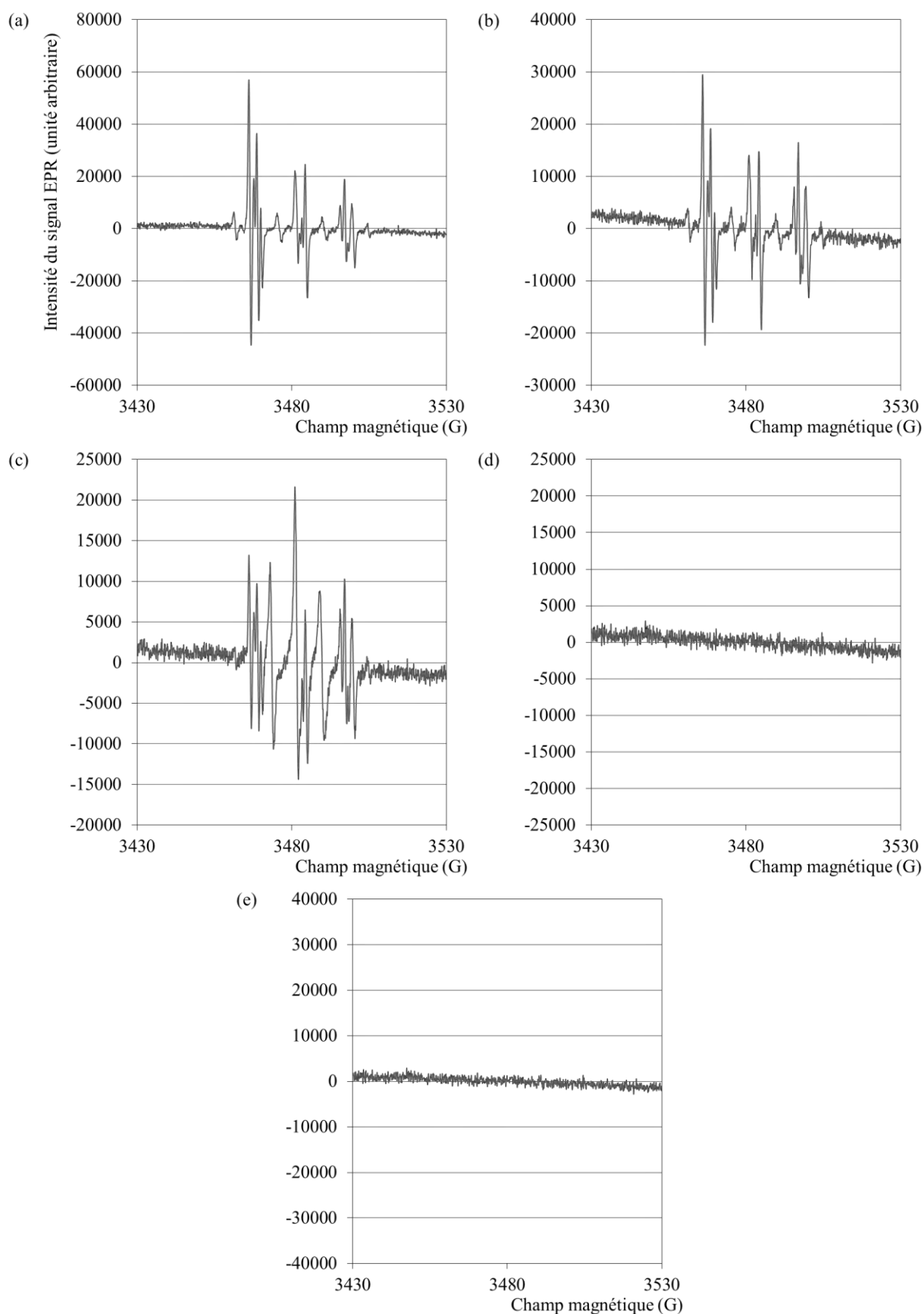


Figure III.24 – Spectres EPR de mélanges NaOCl / PTBN / HCOONa aux pH 6 (a), 7 (b), 8 (c), 9 (d) et 12 (e)

Cette série d'essais préliminaires nous a permis de déterminer les concentrations pour lesquelles des spectres EPR sont observables. Dans l'état actuel de l'étude, aucune conclusion confirmant ou infirmant les mécanismes proposés par Wienk et al. et par Fukatsu et Kokot (présentées au chapitre I, paragraphe I.8.4.1) ne peut être tirée. L'étude se poursuivra en utilisant d'autres nitrones. Par comparaison des résultats, nous pourrions ainsi déterminer sans ambiguïté les radicaux présents en fonction du pH et proposer un mécanisme réactionnel en accord ou non avec ceux déjà proposés dans la littérature.

Nous pouvons néanmoins remarquer qu'à pH 9 et 12, aucun radical n'est détecté par EPR, alors que nous observons toujours des modifications de la structure moléculaire et des propriétés macroscopiques des membranes immergées dans *NaOCl* à ces pH. Il est donc très probable que, pour les pH supérieurs à 8, une espèce non radicalaire (ClO^-) induise ces modifications avec des cinétiques plus faibles.

V Corrélation entre modifications chimiques et propriétés macroscopiques

Maintenant que l'impact de la dégradation des membranes PES / PVP au contact de *NaOCl* a été caractérisé du point de vue macroscopique et moléculaire et que les mécanismes et marqueurs de la dégradation ont été identifiés, il apparaît important d'analyser conjointement ces résultats afin d'établir d'éventuelles relations entre les évolutions des propriétés macroscopiques et les changements microstructuraux.

V.1 Perméabilité à l'eau pure et chimie de surface

La perméabilité à l'eau pure $\frac{L_P}{\mu_{20}}$ est une propriété intrinsèque de la membrane principalement régie par les caractéristiques (porosité et épaisseur) de sa peau sélective. Comme nous l'avons vu précédemment, les membranes exposées à *NaOCl* pour des durées suffisamment longues présentent, en comparaison à des membranes neuves, des valeurs de $\frac{L_P}{\mu_{20}}$ multipliées par 2, et ce quel que soit le pH de la solution de trempage. Cette augmentation est très certainement à relier à la dégradation et au départ de la PVP au sein de la peau sélective, créant ainsi de nouveaux pores ou augmentant le diamètre de pores existants.

Afin de quantifier plus précisément l'impact de la dégradation / du départ de la PVP au sein de la membrane sur sa perméabilité, nous avons tracé l'évolution de $\frac{L_P}{\mu_{20}}$ en fonction de l'absorbance de la bande IR de la PVP, normalisée par sa valeur pour la membrane neuve ($A_{1674}(t)/A_{1674}(t_0)$), comme le présente la figure III.25.

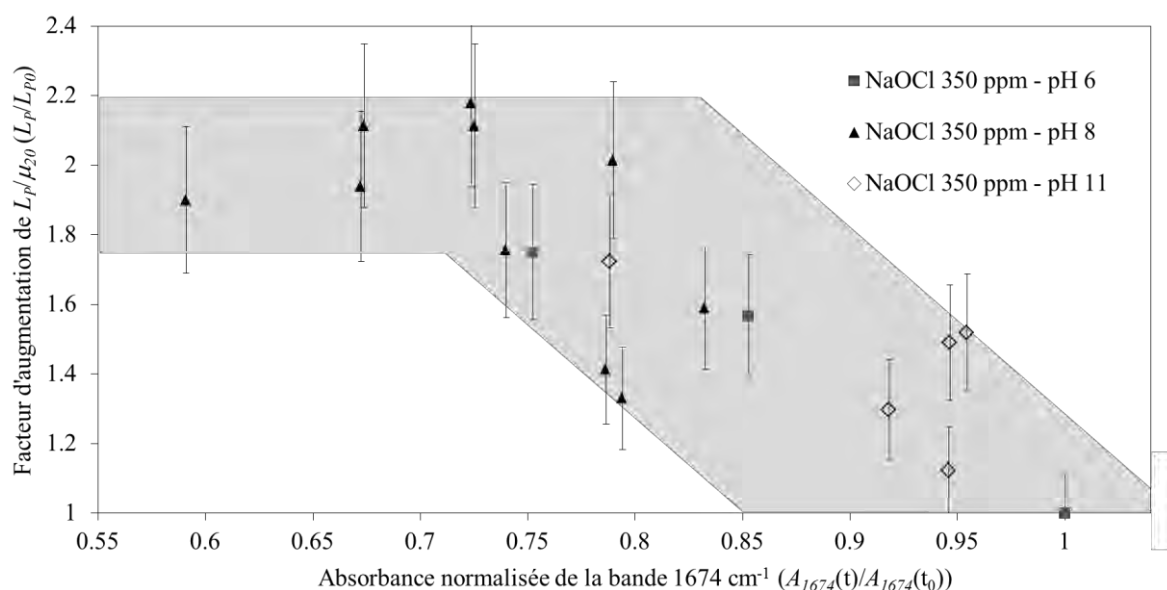


Figure III.25 –Facteur d’augmentation de $\frac{L_p}{\mu_{20}} (L_p(t)/L_p(t_0))$ en fonction de l’absorbance de la bande IR de la PVP (1 674 cm⁻¹), normalisée par sa valeur pour la membrane neuve ($A_{1674}(t)/A_{1674}(t_0)$), pour différents temps et pH de trempage

Bien que les mesures présentent une certaine dispersion, pour une diminution de l’absorbance de la bande IR de la PVP inférieure à environ 25 %, nous pouvons observer une augmentation de perméabilité. Pour des diminutions de l’absorbance de la bande IR de la PVP plus prononcées (c’est-à-dire supérieures à 25 %) la perméabilité se stabilise dans une gamme comprise entre 1.8 et 2.2 fois sa valeur initiale.

Cela pourrait s’interpréter intuitivement du fait de la profondeur d’analyse de l’ATR-IR (supérieure à 10 μm , cf. chapitre II, paragraphe III.6.1) qui diffère de l’épaisseur de la peau active que l’on estime inférieure à 100 nm. Il est donc facilement envisageable qu’à partir d’une durée de trempage relativement courte (et dépendante du pH de la solution de *NaOCl*), la dégradation et le départ de la majorité de la PVP accessible au sein de la peau interne se soient produits alors que le phénomène se poursuit plus en profondeur, dans la structure de la membrane. A ce stade, la peau sélective atteint un état de dégradation stationnaire, conduisant à une stabilisation de $\frac{L_p}{\mu_{20}}$ alors que l’intensité de la bande ATR-IR de la PVP, représentative de l’état d’avancement de la dégradation sur une épaisseur de plusieurs microns, continue de décroître.

La mesure d’XPS, dont on estime la profondeur d’analyse de l’ordre de 5 nm, permet de déterminer plus précisément, par le biais du rapport $N / (N + S)$, la quantité de PVP présente au niveau de la peau sélective. La comparaison des rapports $N / (N + S)$ et des perméabilités pour différents avancements de la dégradation nous permettrait donc de valider l’hypothèse d’une stabilisation de la composition de la

peau sélective, correspondant à une stabilisation de $\frac{L_P}{\mu_{20}}$. Malheureusement, nous ne disposons pas de suffisamment de données XPS pour effectuer cette vérification.

V.2 Propriétés mécaniques et structure chimique

Contrairement à la perméabilité, les performances mécaniques d'une membrane découlent de la nature et de la structure de l'intégralité du matériau. L'évolution chimique de la surface ne pourrait donc, en théorie, être reliée à des changements au niveau des propriétés mécaniques qu'en supposant (1) que l'avancement de la dégradation est uniforme sur l'intégralité de l'épaisseur du matériau et (2) que la structure et la composition du matériau sont isotropes.

Notre cas ne satisfait à aucune de ces conditions. En effet, d'une part, la structure de la membrane est asymétrique, la macroporosité de la membrane n'est donc pas homogène sur son épaisseur (figure III.1) et, d'autre part, la répartition de la PVP est non-uniforme sur la section de la membrane (figure III.8).

Cependant, comme nous le présentons sur la figure III.26, la zone d'une épaisseur de l'ordre de 30 μm à partir de la surface interne de la membrane qui contient la grande majorité de la PVP apparaît également être beaucoup plus dense (absence de macroporosité) que la partie centrale de la membrane. Nous pouvons penser que cette zone de 30 μm d'épaisseur, de part sa densité plus importante, confère à la membrane une proportion non négligeable de sa résistance mécanique. Il est donc possible qu'une dégradation n'affectant que cette zone ait une répercussion directe sur les performances mécaniques de l'intégralité de la membrane.

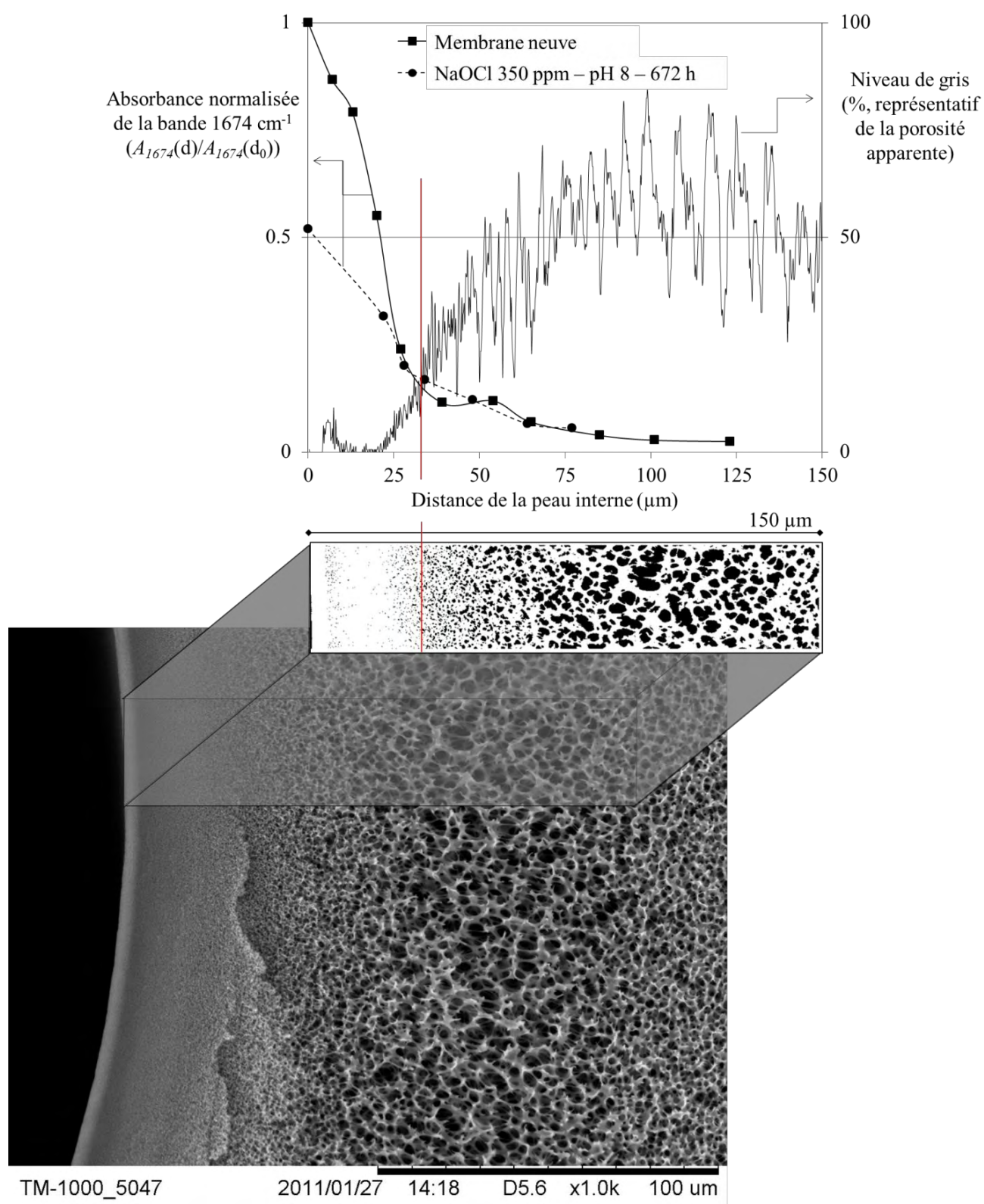


Figure III.26 – Profil en profondeur de la bande IR 1674 cm^{-1} (groupement amide de la PVP) pour des membranes neuve et vieillie, relié à la porosité apparente (représentée ici par la courbe de niveau de gris) de la membrane

Dans l'optique de vérifier s'il existe effectivement un lien entre l'avancement de la dégradation de cette couche d'environ 30 μm et l'évolution des propriétés mécaniques de la membrane, nous relierons l'allongement à la rupture ε_R et l'absorbance de la bande IR de la PVP, normalisée par sa valeur pour la membrane neuve ($A_{1674}(t)/A_{1674}(t_0)$), comme le propose la figure III.27. Rappelons que, du fait de l'écrasement de la membrane lors de la mesure, nous estimons analyser par ATR-IR une épaisseur d'échantillon supérieure à 10 μm . Nous regroupons ici des valeurs obtenues pour différents pH (6, 7 et 11) et une large gamme de temps de trempage.

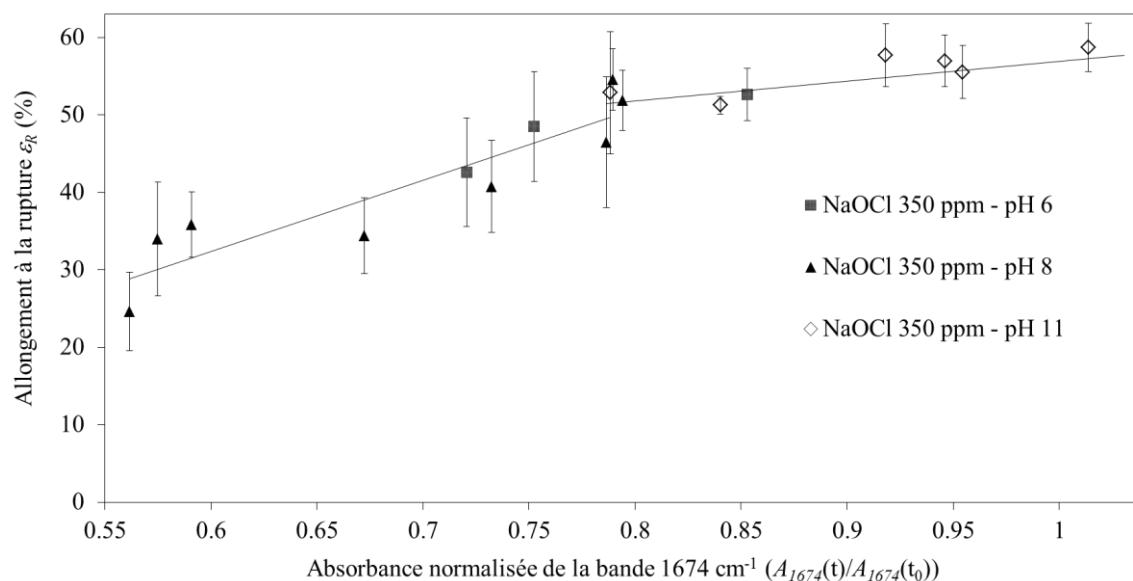


Figure III.27 – Allongement à la rupture ε_R en fonction de l'absorbance de la bande IR de l'amide de la PVP (1674 cm^{-1}), normalisée par sa valeur pour la membrane neuve ($A_{1674}(t)/A_{1674}(t_0)$), pour différents temps et pH de trempage

Nous pouvons observer que les propriétés mécaniques ne sont pas significativement affectées jusqu'à ce que l'absorbance de la bande caractéristique de la PVP n'atteigne environ 80 % de sa valeur initiale. Pour des absorbances inférieures à cette limite, une corrélation entre la perte de ductilité de la membrane et le degré d'avancement de la dégradation de la couche contenant la PVP est établie. A ce niveau de dégradation, l'oxydation et le départ de la PVP entraînent très probablement l'apparition de défauts structuraux localisés, favorisant l'initiation et la propagation de fissures, fragilisant donc la membrane.

En rapprochant les évolutions de l'allongement à la rupture ε_R et de perméabilité $\frac{L_P}{\mu_{20}}$ au cours de la dégradation, nous pouvons signaler que pour un avancement conduisant à une perte d'environ 20 % de l'absorbance initiale de la bande caractéristique de la PVP, $\frac{L_P}{\mu_{20}}$ est considérablement augmentée (augmentation de productivité), tout en conservant la résistance mécanique de la membrane (ε_R stable).

VI Conclusions

Ce chapitre propose une caractérisation multi-échelles de l'évolution des propriétés d'une membrane fibre creuse d'UF constituée de PES / PVP en immersion statique dans des solutions de nettoyage.

Il est rendu compte de la stabilité de ces membranes en solution aqueuse acide ou basique, pour une large gamme de pH, allant de 0.8 à 13. De même, aucune réactivité n'est détectée lors de la mise en contact avec une solution concentrée de peroxyde d'hydrogène.

Les membranes apparaissent cependant très sensibles à l'hypochlorite de sodium. L'immersion de membranes dans une solution d'hypochlorite a pour conséquences directes une augmentation de la perméabilité à l'eau ultra-pure et une perte de ductilité prononcée.

Une conclusion majeure de cette étude porte sur l'influence du pH de la solution d'hypochlorite sur l'amplitude des dégradations observées. En effet, un domaine compris entre pH 7 et pH 8 est identifié comme étant particulièrement néfaste pour la membrane. Il est par ailleurs démontré (par ajout d'un inhibiteur radicalaire, thermo-oxydation et vérification de la présence d'espèces radicalaires en EPR) que, pour cette gamme de pH, les mécanismes de dégradation responsables de l'altération des propriétés de la membrane mettent en jeu des espèces radicalaires. L'absence de radicaux dans les solutions d'hypochlorite aux pH 9 et 12, combinée à une dégradation moins importante, mais toujours observable au niveau macroscopique et moléculaire, permet également de conclure qu'au-delà de pH 8, une espèce non radicalaire (probablement ClO^-) induit, avec des cinétiques beaucoup plus lentes, des modifications similaires à celles observées pour des pH inférieurs à pH 8.

L'analyse des évolutions au niveau moléculaire, permet de mettre en évidence une dégradation de la PVP selon 2 mécanismes distincts (formation de succinimide puis ouverture de cycle et β -scission), induisant ainsi son départ partiel de la membrane. Il est également démontré que la PES n'est que très peu sensible à une exposition prolongée à l'hypochlorite et que la seule évolution chimique détectée au niveau de ce polymère est l'apparition d'une fonction hydroxyle sur son cycle benzénique. De plus, cette oxydation n'a lieu qu'en présence de PVP et est donc probablement induite par un intermédiaire réactionnel formé lors de la dégradation de la PVP (Prulho 2013).

Les modifications macroscopiques semblent par conséquent être directement induites par l'instabilité de l'additif PVP, qui représente pourtant moins de 3 wt % de la composition de la membrane.

L'incidence de la dégradation et du départ de la PVP sur les performances mécaniques de la membrane est expliquée par sa répartition au sein de la structure membranaire. En effet, la PVP est uniquement présente dans une zone (d'une épaisseur de 30 à 40 μm) qui correspond à la partie de la structure membranaire ne comprenant pas de macro-vides, conférant donc, *a priori*, une part importante de sa résistance mécanique à la membrane. Il est ainsi possible d'établir une corrélation entre l'avancement

de la dégradation de la PVP et la perte de ductilité de la membrane et ce quel que soit le pH de trempage.

Il est par ailleurs démontré que, pour une durée d'immersion suffisamment longue et ce quel que soit le pH de trempage, la perméabilité tend à se stabiliser à une valeur environ 1.8 à 2.2 fois supérieure à sa valeur initiale. Etant donné que la PVP est concentrée au niveau de la surface interne de la membrane, sa dégradation et son départ provoquent très certainement une modification de la distribution de tailles de pores de la peau sélective de la membrane, entraînant ainsi une augmentation de perméabilité. Il y est donc probable que les propriétés de rétention, que nous nous proposons d'étudier dans le chapitre suivant, soient également affectées par cette dégradation.

Liste des références bibliographiques

- (Arkhangelsky et al. 2007) E. Arkhangelsky, D. Kuzmenko, V. Gitis, Impact of Chemical Cleaning on Properties and Functioning of Polyethersulfone Membranes, *J. of Memb. Sci.* 305 (2007) 176-184
- (Bégoin et al. 2006) L. Bégoin, M. Rabiller-Baudry, B. Chaufer, M.C. Hautbois, T. Doneva, Ageing of PES Industrial Spiral-Wound Membranes in Acid Whey UF, *Desalination* 192 (2006) 25-39
- (Gaudichet-Maurin 2005) E. Gaudichet-Maurin, Caractérisation et Vieillissement d'une Membrane d'Ultrafiltration d'Eau, Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris (2005)
- (Krongauz 2009) V.V. Krongauz, M.T.K. Ling, Photo-crosslinked acrylates degradation kinetics, *J. Therm. Anal. Calorim.* 96 (2009) 715-725
- (Li et al. 2005) Y. Li, T.S. Chung, C. Cao, S. Kulprathipanja, The effects of polymer chain rigidification, zeolite pore size and pore blockage on PES-zeolite A mixed matrix membranes, *J. Memb. Sci.* 260 (2005) 45-55
- (Mark 1999) J.E. Mark, *Polymer Data Handbook*, 1st ed., Oxford University Press, New York, NY, 1999
- (Neelakandan 2009) C. Neelakandan, Miscibility Characterization in Relation to Phase Morphology of PES / PVP Blends Containing a Phytochemical, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 8520-8526
- (Pitrou 2001) B. Pitrou, Tuyauteries. Résistance des éléments - 1 partie, *Tech. Ing.* BM 6 720 (2001)
- (Prulho 2013) R. Prulho, Analyse Multi-Echelle de la Dégradation de Membranes Polymères d'Ultrafiltration au Contact de l'Hypochlorite de Sodium, Thèse de doctorat de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (2013)
- (Qin et al. 2002) J.J. Qin, F.S. Wong, Hypochlorite Treatment of Hydrophilic Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes for High Fluxes, *Desalination* 146 (2002) 307-309
- (Qin et al. 2004) J.J. Qin, Y.M. Cao, Y.Q. Li, Y. Li, M.H. Oo, H. Lee, Hollow fibre ultrafiltration membranes made from blend of PAN and PVP, *Sep. and Purif. Tech.* 36 (2004) 149-155
- (Qin et al. 2005) J.J. Qin, M.H. Oo, Y. Li, Development of High Flux Polyethersulfone Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes from a Low Critical Solution Temperature Dope via Hypochlorite Treatment, *J. of Memb. Sci.* 247 (2005) 137-142

(Qin et al.¹ 2003) J.J. Qin, F.S. Wong, Y. Li, Y.T. Liu, A high flux ultrafiltration membrane spun from PSU/PVP(K90)/DMF/1,2-propanediol, J. of Memb. Sci. 211 (2003) 139-147

(Qin et al.² 2003) J.J. Qin, L. Ying, L.S. Lee, H. Lee, Cellulose acetate hollow fiber ultrafiltration membranes made from CA/PVP 360 K/NMP/water, J. Memb. Sci. 218 (2003) 173-183

(Rouaix 2005) S. Rouaix, Caractérisation et Etude du Vieillissement d'une Membrane d'Ultrafiltration, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III (2005)

(Rouaix et al. 2006) S. Rouaix, C. Causserand, P. Aimar, Experimental Study of the Effects of Hypochlorite on PSU Membranes Properties, J. of Memb. Sci. 277 (2006) 137-147

(Sakurai et al. 2000) K. Sakurai, T. Maegawa, T. Takahashi, Glass transition temperature of chitosan and miscibility of chitosan/poly(N-vinyl pyrrolidone) blends, Polym. 41 (2000) 7051-7056

(Sasuga et al. 1999) T. Sasuga, H. Kudoh, T. Seguchi, High energy ion irradiation effects on polymer materials—Changes in mechanical properties of PE, PSF and PES, Polym. 40 (1999) 5095-5102

(Thominette et al. 2006) F. Thominette, O. Farnault, E. Gaudichet-Maurin, C. Machinal, J.C. Schrotter, Ageing of PES Ultrafiltration Membranes in Hypochlorite Treatment, Desalination 200 (2006) 7-8

(Wienk 1993) I.M. Wienk, Ultrafiltration membranes from polymer blend, Thèse de doctorat de l'Université de Twente (1993)

(Wienk et al. 1995) I.M. Wienk, E.E.B. Meuleman, Z. Borneman, T. Boomgaard, C.A. Smolders, Chemical treatment of membranes of a polymer blend: Mechanism of the reaction of hypochlorite with poly(vinyl pyrrolidone), J. of Polym. Sci. 33 (1995) 49-54

(Xu et al. 1999) Z.L. Xu, T.S. Chung, Y. Huang, Effect of polyvinylpyrrolidone molecular weight on morphology, oil/water separation, mechanical and thermal properties of polyetherimide / polyvinylpyrrolidone hollow fiber membranes, J. of Appl. Polym. Sci. 74 (1999) 2220-2233

(Xu et al. 2002) H. Xu, S.W. Kuo, J.S. Lee, F.C. Chang, Glass transition temperatures of poly(hydroxystyrene-co-vinylpyrrolidone-co-isobutylstyryl polyhedral oligosilsesquioxanes), Polym. 43 (2002) 5117-5124

(Yadav et al. 2009) K. Yadav, K. Morison, M.P. Staiger, Effects of Hypochlorite Treatment on the Surface Morphology and Mechanical Properties of PES UF Membranes, Polym. Degrad. and Stab. 94 (2009) 1955-1961

(*Yadav et al. 2010*) K. Yadav, K.R. Morison, Effects of Hypochlorite Exposure on Flux through PES UF Membranes, Food and Bioprod. Process. 88 (2010) 419-424

Chapitre IV – Interactions molécules modèles / membrane et performances en filtration

CHAPITRE IV – INTERACTIONS MOLECULES MODELES / MEMBRANE ET PERFORMANCES EN FILTRATION

I	Interactions membrane / BSA	119
I.1	Caractéristiques de la BSA	119
I.2	Adsorption de la BSA par contact.....	120
I.2.1	Cas des membranes neuves	121
I.2.2	Cas des membranes vieilles en laboratoire.....	121
I.3	Filtration de solutions de BSA	126
II	Rétention de polymères hydrosolubles modèles.....	1299
II.1	Rayons hydrodynamiques	1299
II.2	Filtration de PEG	130
II.2.1	Rétentions observées	130
II.2.2	Rétentions à la membrane	131
II.2.3	Variation de la perméabilité à l'eau pure.....	131
II.3	Filtration du Dextrane T 500.....	132
II.3.1	Rétentions observées	133
II.3.2	Rétentions à la membrane	135
II.3.3	Variation de la perméabilité à l'eau pure.....	136
II.4	Comparaison des R_m pour des traceurs différents	137
II.5	Conclusion partielle	137
III	Distributions de tailles de pores	138
III.1	Expression de la distribution de tailles de pores initiale	139
III.2	Scénarios d'évolution de la distribution de tailles de pores	140
IV	Conclusions	145
	Liste des références bibliographiques	146

Ce chapitre a pour objectif principal d'évaluer l'impact de la dégradation chimique des membranes fibres creuses PES / PVP par immersion dans $NaOCl$ sur leur sélectivité et leur propension au colmatage.

Les molécules modèles sélectionnées pour cette étude sont de trois types :

- Une protéine naturelle, l'albumine de sérum bovin (BSA),
- Des polyéthers linéaires, les polyéthylènes glycols (PEG),
- Un polysaccharide, le Dextrane T 500.

Les protéines sont responsables d'une partie non négligeable du colmatage des membranes, principalement par adsorption. Afin de mettre en évidence une éventuelle évolution des interactions entre la membrane et les protéines potentiellement présentes dans l'eau traitée en opération sur site, des tests d'adsorption et des cycles de colmatage / lavage de BSA seront mis en œuvre. Notre choix s'est porté sur la BSA car elle est classiquement prise comme modèle dans les études sur le colmatage.

Les polymères solubles Dextrane T500 et PEG, présentant des interactions plus faibles (voire nulles) avec la membrane, seront utilisés afin d'évaluer les propriétés de rétention des membranes comme cela a été classiquement fait par de nombreux auteurs auparavant.

I Interactions membrane / BSA

I.1 Caractéristiques de la BSA

Comme cela a été abordé précédemment (*cf.* chapitre II, paragraphe III.3.4), la BSA est une protéine globulaire constituée d'acides aminés, dont la masse molaire est de $66.43 \text{ kg mol}^{-1}$. En fonction du pH du milieu dans lequel la BSA est dissoute, sa charge globale varie, ce qui conduit à une isomérisation de conformation réversible. Entre pH 4.3 et pH 8, la BSA présente une conformation spatiale en pelote alors que des valeurs de pH inférieures à 4.3 provoquent un déploiement de la molécule. Pour sa conformation spatiale en pelote, le rayon hydrodynamique de la BSA est généralement estimé à des valeurs comprises entre 3.5 nm et 5.5 nm (*Hulse et al. 2011*).

Le potentiel zêta ζ d'une solution de BSA ($[BSA] = 2.0 \text{ g L}^{-1}$ et $[NaCl] = 10 \text{ mM}$) est déterminé à l'aide d'un Nanosizer ZS90, Malvern, équipé d'un titrateur automatique MPT-2, pour des valeurs de pH ajustées dans une gamme de 3 à 9. La figure IV.1 rapporte les résultats obtenus.

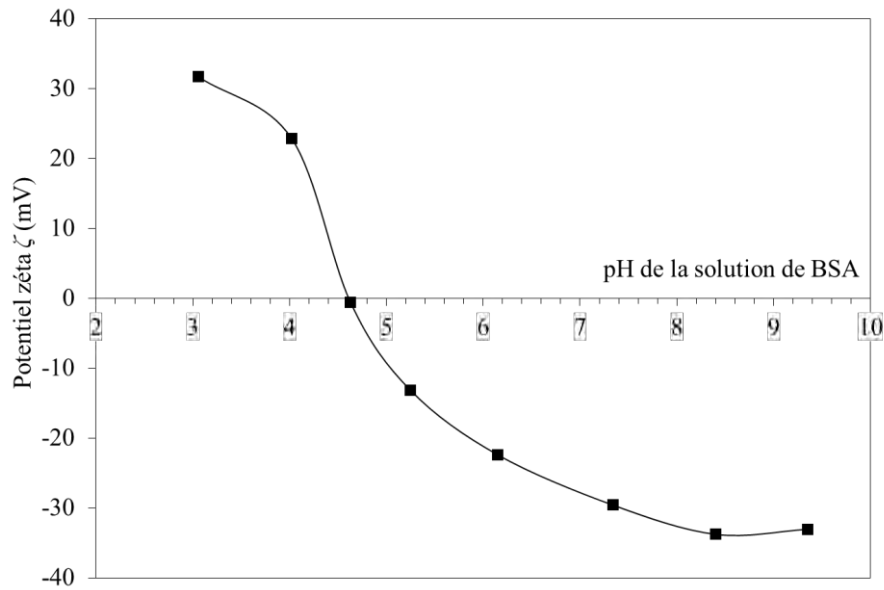


Figure IV.1 – Potentiel zêta ζ d’une solution aqueuse de BSA en fonction de son pH

Le potentiel zêta est obtenu à partir de la mesure de la mobilité électrophorétique de la BSA en solution aqueuse. Il permet de caractériser la charge électrique de surface de la protéine, en fonction de son environnement.

En bon accord avec la bibliographie (*cf.* chapitre II, paragraphe III.3.4), le point isoélectrique est obtenu pour une valeur de pH d’environ 4.6, au-delà de laquelle la BSA présente une densité de charge surfacique négative (environ -32 mV à pH 9) et en-deçà de laquelle une densité de charge surfacique positive est observée (environ 32 mV à pH 3).

I.2 Adsorption de la BSA par contact

Nous nous proposons d’étudier les interactions existant entre la surface des membranes et les molécules de BSA. Pour ce faire, il est intéressant d’évaluer la quantité de BSA adsorbée à la surface des membranes lors d’immersions sous agitation dans des solutions aqueuses contenant de la BSA.

La quantité de BSA adsorbée par unité de surface apparente de fibre σ_{ads} (en g m⁻²) est calculée à partir de la concentration de la solution de BSA obtenue par spectrophotométrie UV-Visible (*cf.* chapitre II, paragraphe IV.1.1.2) :

$$\sigma_{ads} = \frac{([BSA]_0 - [BSA]_t)V}{2\pi L(R_{int} + R_{ext})} \quad \text{Eq.IV.1}$$

Avec :

- $[BSA]_0$ et $[BSA]_t$ les concentrations en BSA initiale et au temps t (en g L⁻¹)
- V le volume de la solution de BSA (en L)
- L la longueur de fibre introduite (en m)
- R_{int} et R_{ext} les rayons interne et externe de la fibre (en m)

Nous supposons ici que l'adsorption de la BSA n'a lieu que sur les surfaces interne et externe des membranes et nous négligeons une éventuelle adsorption au sein de la structure poreuse de la membrane.

Les immersions sont réalisées pour des membranes neuves et dégradées en laboratoire, dans des solutions de BSA ($[BSA] = 3.0 \text{ g L}^{-1}$ et $[NaCl] = 10 \text{ mM}$) dont le pH est ajusté à des valeurs allant de 3 à 8.

I.2.1 Cas des membranes neuves

Afin de déterminer le temps nécessaire pour obtenir un niveau d'adsorption de BSA stationnaire, nous réalisons des mesures pour des membranes neuves immergées sous agitation dans des solutions de BSA à différents pH (3, 4.6, 5.5 et 7) et pour différents temps de contact avec la protéine.

La figure IV.2 présente l'ensemble des résultats obtenus. Nous pouvons remarquer une forte dépendance de σ_{ads} au pH de la solution de BSA. En effet, l'adsorption est maximale pour un pH de 4.6, correspondant à une densité de charge surfacique nulle pour la BSA. Il apparaît également que, quel que soit le pH de la solution, σ_{ads} se stabilise pour une durée inférieure à 10 h de contact.

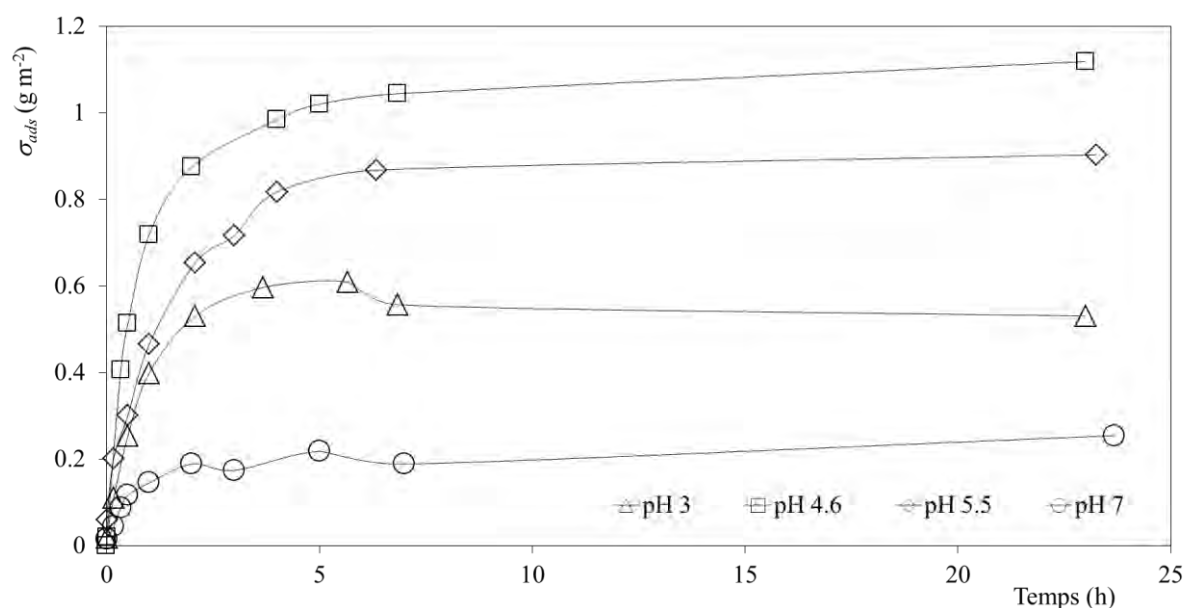


Figure IV.2 – Cinétiques d'adsorption de la BSA sur la surface de membranes neuves en fonction du pH

I.2.2 Cas des membranes vieilles en laboratoire

Dans le but d'évaluer l'impact de la dégradation des membranes sur les interactions entre leur surface et la BSA, σ_{ads} est déterminée pour des membranes préalablement dégradées dans des solutions d'hypochlorite ($[CLT] = 350 \text{ ppm}$) durant 144 h. La figure IV.3 rapporte les résultats obtenus à l'équilibre (après 16 h de contact sous agitation) dans des solutions de BSA à différents pH.

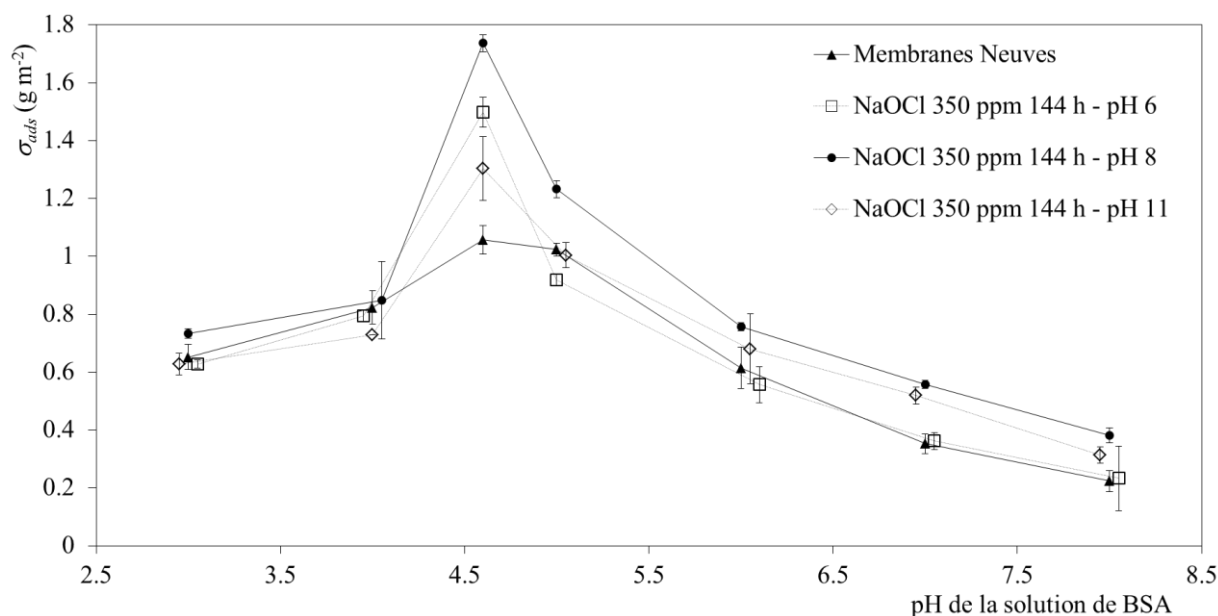


Figure IV.3 – σ_{ads} obtenue après 16 h de contact en fonction du pH de la solution de BSA, pour des membranes neuves et vieilles dans *NaOCl* aux pH 6, 8 et 11

Le maximum d'adsorption au point isoélectrique de la BSA (pH 4.6) observé au paragraphe précédent pour les membranes neuves apparaît clairement pour les membranes dégradées. De nombreux auteurs (*Peng et al. 2004*, *Demanèche et al. 2009*, *Anirudhan et al. 2011*) rapportent également une adsorption maximale de la BSA pour un pH proche de son point isoélectrique sur diverses surfaces. Pour ce même pH, on remarque une adsorption plus importante pour les membranes vieilles que pour les membranes neuves.

Pour une solution protéique dont le pH est proche de 4.6, les membranes dégradées dans une solution d'hypochlorite à pH 8 présentent donc le plus d'affinités avec la BSA, suivies des membranes vieilles à pH 6, puis des membranes vieilles à pH 11. Si nous nous référons au chapitre III, nous pouvons noter que, pour une durée de vieillissement égale, l'avancement de la dégradation de la membrane (représenté par la perte d'intensité de la bande IR de la fonction amide de la PVP) était également maximal pour le pH 8, suivi du pH 6 et du pH 11 (*cf.* chapitre III, figure III.17).

De part la présence de groupements NH_2 et $COOH$ dans sa structure moléculaire, la BSA est amphiphile (*Peng et al. 2004*). Cependant, il a été démontré (*Jeyachandran et al. 2009*) que son adsorption est plus importante sur une surface hydrophile que sur une surface hydrophobe. Il est donc envisageable d'attribuer la différence d'adsorption observée pour un pH proche du point isoélectrique de la BSA entre les membranes neuves et les membranes vieilles à la présence de groupements polaires formés lors de la dégradation de la PVP et de la PES (*cf.* chapitre III, figures III.16 et III.19).

Etant donné que la BSA est amphotère (elle présente un potentiel zêta positif et négatif de part et d'autre de son point isoélectrique), il apparaît évident que, hormis au point isoélectrique, l'adsorption est influencée par le potentiel de la surface adsorbante.

Dans le cadre de ce projet, le Professeur Anthony Szymczyk de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR, UMR 6226) a déterminé les potentiels zêta apparents de surfaces internes de membranes neuves et de membranes dégradées 144 h en trempage statique dans une solution d'hypochlorite ([CLT] = 350 ppm) à pH 8. La méthode employée (non détaillée ici) repose sur la mesure de potentiel d'écoulement transversal dans le lumen de fibres (Szymczyk *et al.* 2013).

La figure IV.4 regroupe les résultats obtenus. Dans la gamme de pH étudiée (2.7 à 9), les surfaces internes des membranes présentent une densité de charge apparente négative. De plus, une différence notable est mise en évidence entre les membranes neuves et les membranes vieilles. Quel que soit le pH, les membranes vieilles présentent une électronégativité plus importante que les membranes neuves, probablement à relier à la présence des groupements alcools et acides carboxyliques formés lors de la dégradation de la PVP et de la PES (*cf.* chapitre III, figure III.16).

Ces résultats sont en bon accord avec les mesures de potentiel d'écoulement sur la surface de membranes planes en PES / PVP réalisées par Arkhangelsky *et al.*, qui rapportent une densité de charge négative, accentuée par le contact avec *NaOCl* (Arkhangelsky *et al.* 2007). Nous pouvons également rappeler les travaux de Wolff et Zydney, qui mettent en évidence une augmentation de la charge négative de la surface de membranes PSf / PVP, passant de -1.0 ± 0.5 mV à -5.3 ± 1.2 mV à pH 7, après vieillissement en contact avec une solution d'hypochlorite ([CLT] = 2 400 ppm) durant 1 h à 50 °C (Wolff *et al.* 2004). Ils attribuent cette diminution à la formation de COO^- lors de l'ouverture de cycle de la PVP.

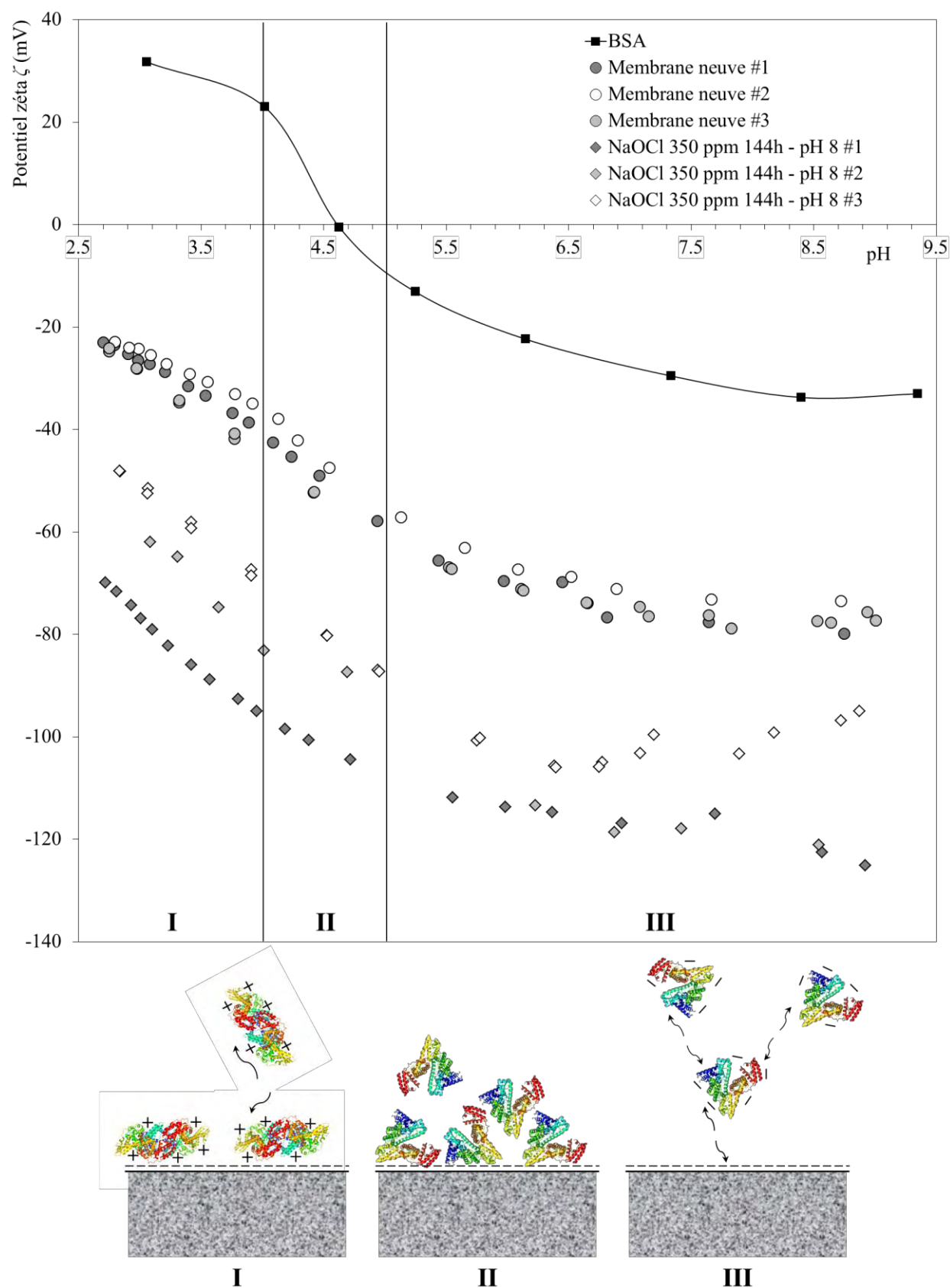


Figure IV.4 – Potentiel zéta de la BSA et potentiels zéta apparents des surfaces internes de membranes neuves et immergées 144 h dans une solution de *NaOCl* ([CLT] = 350 ppm) à pH 8

La figure IV.4 présente également une représentation schématique des interactions entre la surface des membranes et la BSA en fonction du pH. Bien que les mécanismes d'adsorption de la BSA soient très complexes du fait de sa capacité à adapter sa conformation spatiale à son environnement (protéine souple) (Jeyachandran *et al.* 2009), nous pouvons tout de même définir 3 zones pour lesquelles les phénomènes suivants peuvent être envisagés afin d'expliquer les tendances observées sur la figure IV.3 :

- **Zone I** (pH inférieur à 4) : Dans cette zone, la BSA présente une conformation spatiale partiellement déployée (*cf.* chapitre II, paragraphe III.3.4) et un potentiel zêta positif (entre 20 et 32 mV). Parallèlement, la surface de la membrane est chargée négativement et les potentiels zêta apparents des membranes neuves et vieilles à pH 8 sont respectivement compris dans les gammes -20 / -40 mV et -45 / -95 mV. Ceci entraîne donc une attraction électrostatique forte entre la surface des membranes et la BSA, autorisant l'adsorption d'un certain nombre de protéines (interactions membrane / BSA). La surface est alors rapidement recouverte d'une monocouche de BSA, écrantant la charge apparente de la surface de la membrane. L'adsorption est alors régie par les interactions BSA / BSA et les répulsions électrostatiques entre les protéines chargées négativement en limite l'avancement.
- **Zone II** (pH compris entre 4 et 5) : La BSA se rapproche de l'électro-neutralité (point isoélectrique à pH 4.6) et présente une conformation spatiale en pelote. Les surfaces membranaires restent quant à elles chargées négativement, avec des potentiels zêta apparents des membranes neuves et vieilles à pH 8 compris dans des gammes respectives de -40 / -60 mV et -80 / -105 mV. Les interactions électrostatiques entre la surface des membranes et la BSA sont donc limitées et les interactions intermoléculaires BSA / BSA sont minimales. Il en résulte une adsorption de BSA régie par les interactions non-électrostatiques (liaisons hydrogènes et interactions de Van der Waals) entre la protéine et la surface de la membrane (plus importantes dans le cas de la membrane vieillie) ainsi qu'entre les protéines elles-mêmes. Dans cette zone, l'adsorption est alors maximale.
- **Zone III** (pH supérieur à 5) : La BSA et la surface des membranes sont chargées négativement (ζ compris entre -15 et -32 mV pour la BSA, entre -60 et -80 mV pour les membranes neuves et entre -100 et -120 mV pour les membranes vieilles à pH 8). L'adsorption de la BSA est donc fortement limitée par les répulsions électrostatiques. Il est à noter que, bien que les surfaces des membranes vieilles soient plus électronégatives que celles des membranes neuves, la quantité de BSA adsorbée sur les membranes vieilles reste légèrement supérieure à la quantité adsorbée sur les membranes neuves (figure IV.3). Ceci implique que les interactions non-électrostatiques plus marquées dans le cas des membranes vieilles jouent un rôle non-négligeable dans le processus d'adsorption, même pour des valeurs de pH supérieures à 5.

En résumé, il apparaît clairement que les modifications chimiques de la surface de la membrane lors de sa dégradation au contact de *NaOCl* engendrent des affinités plus marquées avec la BSA. Il est donc probable que les membranes dégradées soient plus sensibles au colmatage lors de la filtration de solutions de BSA.

I.3 Filtration de solutions de BSA

Dans le but d'évaluer l'impact de l'augmentation des interactions entre la BSA et la surface de la membrane après dégradation, nous nous proposons d'étudier le comportement des membranes lors de la filtration d'une solution de BSA. Pour ce faire, des cycles de filtration de la solution de BSA ($[BSA] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $[NaCl] = 10 \text{ mM}$, pH 7), alternés à des lavages chimiques à l'Ultrasil 10 sont réalisés selon le protocole décrit au chapitre II, paragraphe III.3.4. La comparaison des membranes neuves et vieilles se fait à partir d'un état de référence pour lequel les modules analysés ont préalablement subi un lavage à l'Ultrasil 10.

Les perméabilités à l'eau pure initiales pour les modules contenant des membranes neuves et dégradées sont respectivement de $676 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ et de $1\,141 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$. Après lavage préliminaire à l'Ultrasil 10, ces valeurs restent constantes à l'erreur de mesure près: nous obtenons des $\frac{L_p}{\mu_{20}}$ respectives de $654 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ et $1\,172 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$.

La figure IV.5 rapporte les évolutions des densités de flux de perméation à 20°C (J_{20}) relevées lors de la filtration de la solution de BSA pour des membranes neuves et dégradées en trempage dans une solution de *NaOCl* ($[CLT] = 350 \text{ ppm}$, 144 h, pH 8). Les symboles blancs représentent les densités de flux de perméation à l'eau ultra-pure à une PTM de 0.8 bar avant et après filtration de BSA.

Nous constatons un colmatage rapide des modules, avec une stabilisation de J_{20} à des valeurs d'environ $250 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ pour les membranes neuves et $300 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ pour les membranes dégradées. Les membranes dégradées, affichant une densité de flux initiale de l'ordre de deux fois celle des membranes neuves, subissent donc un colmatage plus important (avec une diminution relative du débit de perméat de 68 %, contre 52% pour les membranes neuves). D'autre part, les densités de flux de perméation d'eau pure à 0.8 bar (symboles blancs à 62 min sur la figure IV.5) sont proches des valeurs de J_{20} stabilisées lors de la filtration de BSA. Nous sommes donc en présence d'un colmatage hydrauliquement irréversible.

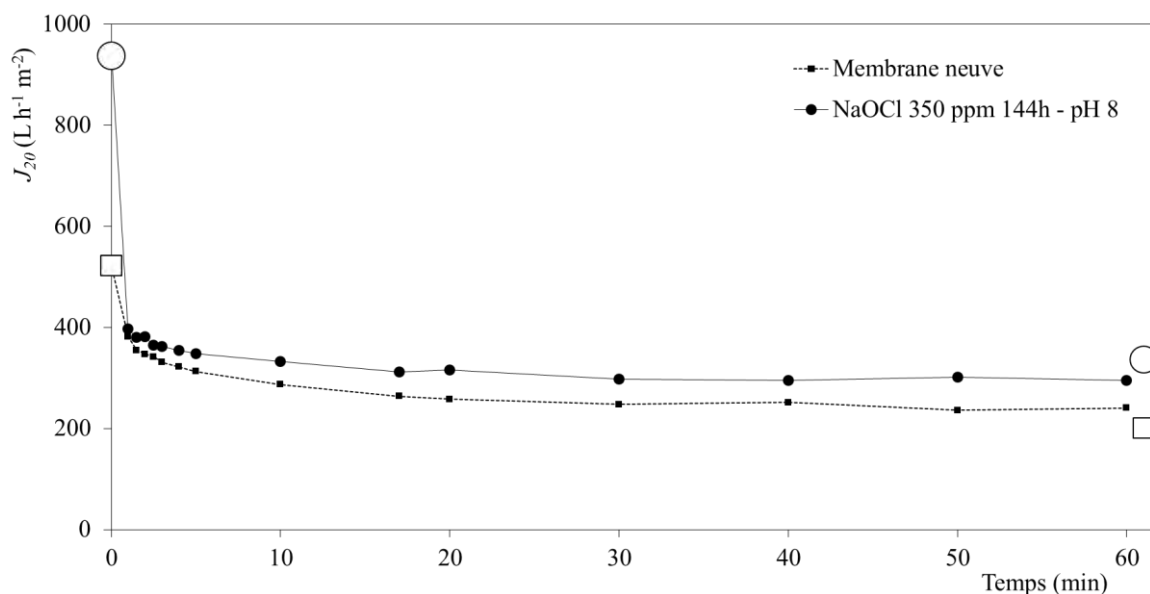


Figure IV.5 – Densité de flux de perméation à 20°C (J_{20}) en fonction du temps de filtration d’une solution de BSA à $PTM = 0.8$ bar

Par la suite, les modules sont soumis à un second lavage chimique à l’Ultrasil 10 et les $\frac{L_P}{\mu_{20}}$ sont à nouveau évaluées. Une partie du flux de perméation est recouvrée, mais nous relevons tout de même, en comparaison aux $\frac{L_P}{\mu_{20}}$ initiales, une diminution de 18 % pour les membranes neuves et de 24 % pour les membranes dégradées (cf. table IV.1).

Les étapes de filtration de BSA, de rinçage et de lavage chimique à l’Ultrasil 10 sont ensuite répétées 2 fois. La figure IV.6 présente l’évolution de J_{20} pour les 3 cycles.

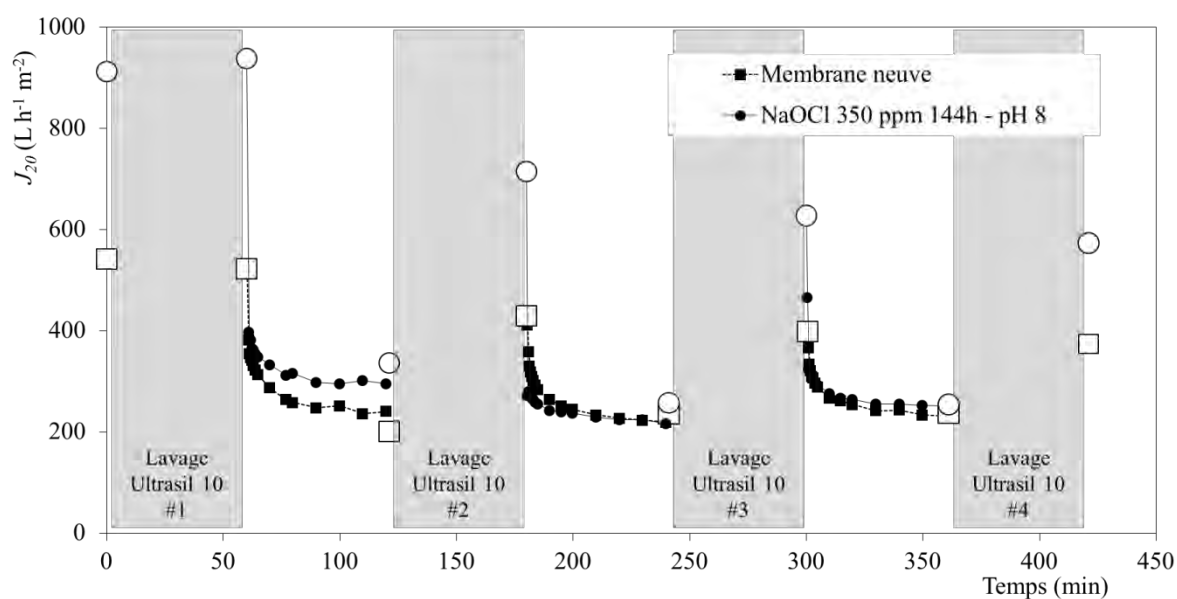


Figure IV.6 – Evolution de la densité de flux de perméation à 20°C (J_{20}) lors de cycles filtration de BSA (à $PTM = 0.8$ bar) / lavage chimique à l’Ultrasil 10

Nous constatons à nouveau un colmatage rapide des modules, avec, pour les deuxièmes et troisièmes filtrations de BSA, une stabilisation de J_{20} à la même valeur (d'environ $250 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$) pour les membranes neuves et les membranes dégradées.

La table IV.1 répertorie l'ensemble des valeurs de $\frac{L_P}{\mu_{20}}$ obtenues lors des cycles de filtration de BSA / lavage à l'Ultrasil 10.

Table IV.1 – Evolution de $\frac{L_P}{\mu_{20}}$ lors de cycles filtration de BSA / lavage chimique à l'Ultrasil 10

	$\frac{L_P}{\mu_{20}} (\text{L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1})$							
	Initiale	Lavage #1	BSA #1	Lavage #2	BSA #2	Lavage #3	BSA #3	Lavage #4
Membranes Neuves	676	653	251	536	294	487	296	468
Membranes dégradées <i>NaOCl</i> 350 ppm 144 h – pH 8	1 141	1 172	420	893	322	784	318	715

Les tendances observées lors de la première filtration de BSA se confirment et nous remarquons une diminution de perméabilité plus importante dans le cas du module constitué de membranes dégradées. En effet, après trois cycles de filtration de BSA / lavage à l'Ultrasil 10, $\frac{L_P}{\mu_{20}}$ chute de 28 % dans le cas des membranes neuves et de 34 % dans le cas des membranes dégradées. La proportion de colmatage irréversible semble donc être plus importante lorsque les membranes ont préalablement été dégradées.

Parallèlement aux mesures de débit durant les phases de filtration de la BSA, des prélèvements de la solution de BSA sont effectués à intervalles réguliers au niveau de l'alimentation, du rétentat et du perméat et analysés par spectrophotométrie UV-Visible. Tous les résultats (non présentés ici) révèlent une rétention totale de la BSA, avec une concentration en BSA au perméat égale à zéro sur l'ensemble des phases de filtration de BSA ceci quel que soit l'état de dégradation de la membrane.

Nous pouvons donc conclure que la dégradation des membranes lors de l'immersion dans une solution de *NaOCl* ([CLT] = 350 ppm) à pH 8 engendre une modification de leur comportement en filtration, provoquant notamment une sensibilité au colmatage par la BSA plus importante ainsi qu'une efficacité des lavages chimiques amoindrie. Nous ne sommes cependant pas en mesure de conclure quant à une éventuelle influence sur la sélectivité de la membrane.

Dans le but de répondre à ce dernier point, nous nous proposons de réaliser une étude des propriétés de rétention des membranes à l'aide de PEG et du Dextrane T 500.

II Rétention de polymères hydrosolubles modèles

II.1 Rayons hydrodynamiques

La sélectivité d'une membrane au regard d'une molécule est fonction à la fois de la distribution de tailles de ses pores et de la taille caractéristique de cette molécule. La taille caractéristique d'une molécule, définie par le rayon hydrodynamique R_{hyd} dans le cas d'une molécule assimilable à une sphère, est, quant à elle, dépendante de sa masse molaire mais également de sa composition chimique. La comparaison des rétentions obtenues pour des molécules modèles différentes ne pourra donc se faire que par le biais de leurs R_{hyd} (Meireles *et al.* 1995). La formule suivante permet de relier R_{hyd} au volume hydrodynamique (μM_W) d'une pelote de polymère en solution (Aimar *et al.* 1990):

$$R_{hyd} = \left(\frac{3}{4} \frac{\eta M_W}{\pi \xi N_A} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Eq.IV.2}$$

Avec :

- η la viscosité intrinsèque de la solution (en $\text{m}^3 \text{g}^{-1}$)
- M_W la masse molaire en poids du polymère (en g mol^{-1})
- N_A le nombre d'Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
- ξ la constante de proportionnalité entre le rayon de la sphère équivalente et le rayon de giration de la molécule (que nous prendrons égale à 1)

D'autre part, les viscosités intrinsèques des solutions de PEG et de Dextrane qui sont utilisées dans ce travail peuvent être reliées aux masses molaires des polymères selon les relations suivantes (Causserand *et al.* 2010) :

Pour les PEG : $\eta = 2.43 \cdot 10^{-7} M_W^{0.42}$ Eq.IV.3

Pour les Dextranes : $\eta = 4.9 \cdot 10^{-8} M_W^{0.672}$ Eq.IV.4

La validité de ces relations empiriques a été vérifiée pour une gamme allant de $3\,000 \text{ g mol}^{-1}$ à $100\,000 \text{ g mol}^{-1}$ pour les PEG (Meireles *et al.* 1995) et de $40\,000 \text{ g mol}^{-1}$ à $2\,000\,000 \text{ g mol}^{-1}$ pour les Dextranes (Granath 1954).

A partir de ces relations, il est possible de calculer, comme le montre la figure IV.7, le R_{hyd} en fonction du type de polymère étudié et de sa masse molaire. On estime par exemple que des molécules de PEG et de Dextranes présentant des masses molaires M_W respectives de $40\,000 \text{ g mol}^{-1}$ et $90\,000 \text{ g mol}^{-1}$ correspondront à des pelotes de polymères de même rayon hydrodynamique (R_{hyd} environ 10 nm).

Dans le cadre de notre étude, nous utilisons des PEG dont les masses molaires sont de $35\,000 \text{ g mol}^{-1}$ et $100\,000 \text{ g mol}^{-1}$, ce qui correspond à des R_{hyd} de 9.16 nm et de 16.45 nm. Concernant le Dextrane T 500, comme décrit plus loin, il s'agit d'un polysaccharide polydisperse pour lequel nous pouvons

estimer que les macromolécules le constituant couvrent une gamme de R_{hyd} allant d'environ 5 nm à plus de 30 nm.

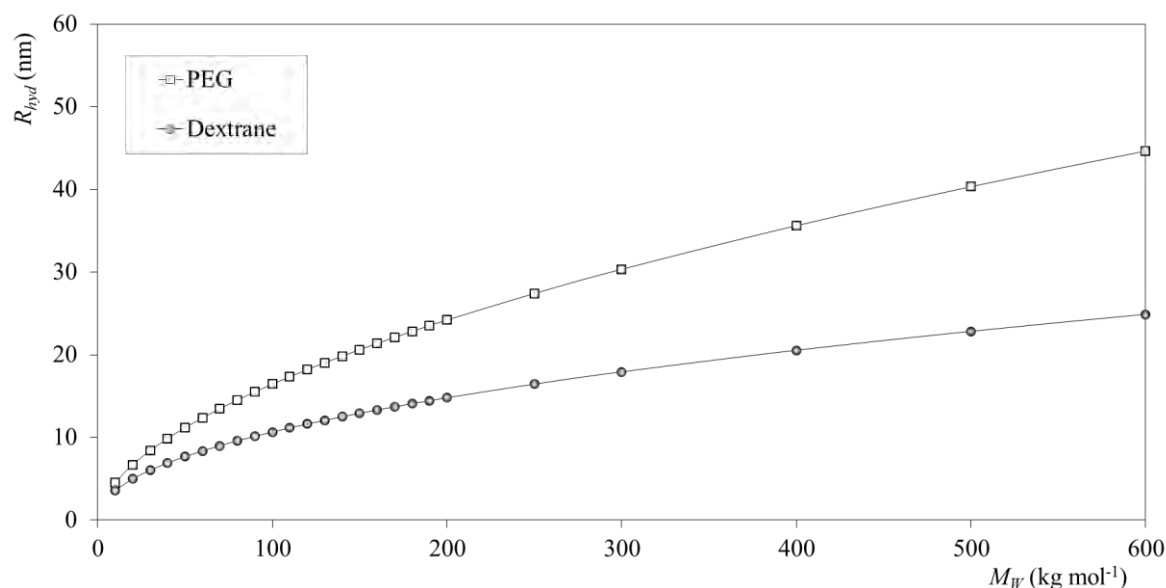


Figure IV.7 – Relations empiriques reliant R_{hyd} à M_w dans le cas des PEG et des Dextranes

II.2 Filtration de PEG

Nous nous proposons, dans un premier temps, de comparer la sélectivité de membranes neuves et de membranes vieilles dans une solution d'hypochlorite ([CLT] = 350 ppm, pH 8) durant 144 h pour des solutions de PEG 35 000 g mol⁻¹ (PEG 35 kDa) et 100 000 g mol⁻¹ (PEG 100 kDa). La méthode utilisée est détaillée au chapitre II, paragraphe III.3.2.

II.2.1 Rétentions observées

Les rétentions observées (R_{obs}), sont calculées selon l'équation Eq.I.3, présentée au chapitre I. Les concentrations en PEG au perméat et au rétentat sont obtenues, pour chacune des pressions transmembranaires (PTM) étudiées, à partir des mesures de carbone organique total (chapitre II, paragraphe IV.1.2). La table IV.2 réunit l'ensemble des données obtenues pour les filtrations de PEG 35 kDa et PEG 100 kDa.

Il est à noter que la gamme de PTM que nous avons pu étudier est limitée, d'une part, par les pertes de charge des modules (limite de pression basse) et, d'autre part, par le phénomène de colmatage important qui intervient pour des débits de perméation Q_p importants (limite de pression haute).

Nous pouvons d'ores et déjà relever une modification de la rétention après vieillissement. Pour la PTM minimale (0.4 bar), les membranes neuves présentent des rétentions observées (R_{obs}) de 15.9 % et de 67.1 % pour le PEG 35 kDa et le PEG 100 kDa. En comparaison, les membranes dégradées présentent, pour la même PTM, des R_{obs} de 5.3 % et de 60.7 % pour le PEG 35 kDa et le PEG 100 kDa.

Table IV.2 – Données obtenues lors de filtrations de solutions de PEG 35 kDa (1 g L⁻¹) et PEG 100 kDa (1 g L⁻¹) sur des membranes neuves et dégradées (NaOCl 350 ppm, 144 h – pH 8)

Membranes neuves				NaOCl 350 ppm, 144 h – pH 8		
PEG 35 kDa						
PTM (bar)	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6
J_{20} (m s ⁻¹)	3.21 10 ⁻⁵	4.17 10 ⁻⁵	4.62 10 ⁻⁵	5.70 10 ⁻⁵	6.32 10 ⁻⁵	6.72 10 ⁻⁵
R_{obs}	0.159	0.096	0.089	0.053	0.032	0.045
PEG 100 kDa						
PTM (bar)	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6
J_{20} (m s ⁻¹)	2.77 10 ⁻⁵	2.80 10 ⁻⁵	2.93 10 ⁻⁵	2.47 10 ⁻⁵	3.01 10 ⁻⁵	3.04 10 ⁻⁵
R_{obs}	0.671	0.659	0.652	0.607	0.642	0.628

Comme expliqué au chapitre II, paragraphe III.3.2, les rétentions observées sont fonction de la pression appliquée. En effet, une augmentation de pression conduit à une amplification du phénomène de polarisation de concentration (concentration en PEG à proximité directe de la membrane plus importante), entraînant, en l'absence de colmatage, une diminution de la rétention observée.

II.2.2 Rétentions à la membrane

Afin de caractériser la rétention intrinsèque de la membrane, il est possible d'extrapoler la valeur de R_{obs} à un débit de perméation nul et d'obtenir une rétention à la membrane R_m (Chapitre II, Eq.II.4). Dans le cas des membranes neuves le calcul de R_m conduit à des valeurs de 48.6 % pour le PEG 35 kDa et de 87.9 % pour le PEG 100 kDa. Malheureusement, ce calcul n'est pas applicable dans le cas des membranes vieilles : lors de l'augmentation de PTM, un phénomène de colmatage intervient lors de la filtration (détectable par l'obtention d'un flux limite), entraînant une stabilisation voire une augmentation des valeurs de R_{obs} (ceci dès 0.5 bar dans le cas de la filtration du PEG 100 kDa sur les membranes vieilles, cf. table IV.2).

II.2.3 Variation de la perméabilité à l'eau pure

Pour chaque module, nous mesurons la perméabilité à l'eau pure $\frac{L_P}{\mu_{20}}$ avant et après filtration (aux 3 pressions) des solutions de PEG et après un rétro-lavage à l'eau ultra-pure (15 min – PTM = 1.0 bar). Les résultats obtenus sont reportés sur la figure IV.8.

Quel que soit l'état de dégradation de la membrane, nous relevons une diminution importante de perméabilité après filtration des PEG. Après filtration du PEG 35 kDa, une perte de 23 % de perméabilité est observée pour les fibres neuves et de 30 % pour les fibres dégradées. Dans le cas du PEG 100 kDa, nous observons des pertes respectives de 54 % et 71 %. Comme nous l'avions

précédemment mis en évidence lors des filtrations de BSA, les membranes dégradées semblent subir un colmatage plus important.

D'autre part, il est à noter que l'application d'un rétro-lavage à l'eau ultra-pure n'entraîne pas de restauration significative de $\frac{L_P}{\mu_{20}}$ (colmatage hydrauliquement irréversible).

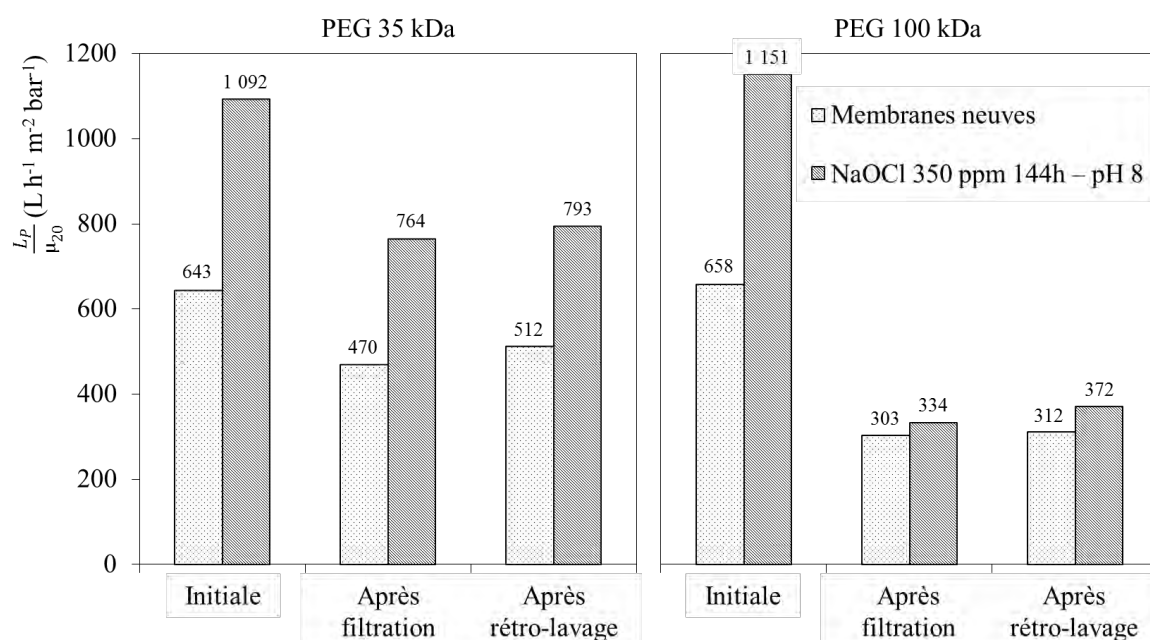


Figure IV.8 – Evolution de la perméabilité à l'eau pure $\frac{L_P}{\mu_{20}}$ après filtration de PEG 35 kDa et 100 kDa

Les procédures de caractérisation de la sélectivité de membranes d'ultrafiltration font l'objet d'une norme de l'Agence Française de Normalisation (AFNOR 1997) qui préconise, entre autre, l'utilisation de traceurs et de conditions de filtration entraînant une perte de perméabilité d'au maximum 30 %. L'évaluation des propriétés de rétention par le biais des PEG nous a permis de mettre qualitativement en évidence une sélectivité amoindrie dans le cas des membranes dégradées, cependant ils ne sont pas, dans notre cas, des traceurs optimaux pour l'évaluation de la sélectivité des membranes.

II.3 Filtration du Dextrane T 500

Pour quantifier plus précisément les modifications de sélectivité induites par la dégradation des membranes, des essais de rétention du Dextrane T 500 sont réalisés selon le protocole décrit au chapitre II, paragraphe III.3.2.

Etant donné que le Dextrane T 500 est polydisperse, une analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC, cf. chapitre II, paragraphe IV.1.3) des solutions filtrées est nécessaire pour déterminer les distributions en masses molaires de la solution avant et après filtration. Cette technique permet

ainsi d'obtenir des valeurs de rétention sur une large gamme de masses molaires en effectuant la filtration d'une seule solution.

La figure IV.9 présente des exemples de chromatogrammes obtenus lors de la filtration à 0.4 bar d'une solution de Dextrane T 500 sur membrane neuve. La partie droite de la figure représente ces mêmes chromatogrammes tracés en fonction de la masse molaire des molécules de Dextrane, calculée à partir de la corrélation établie au chapitre II, paragraphe IV.1.3. Les parties grisées correspondent au domaine de masses molaires pour lequel la linéarité entre temps d'élution et $\log(M_{Dext})$ n'a pas été vérifiée, et qui ne pourra donc pas être exploitée.

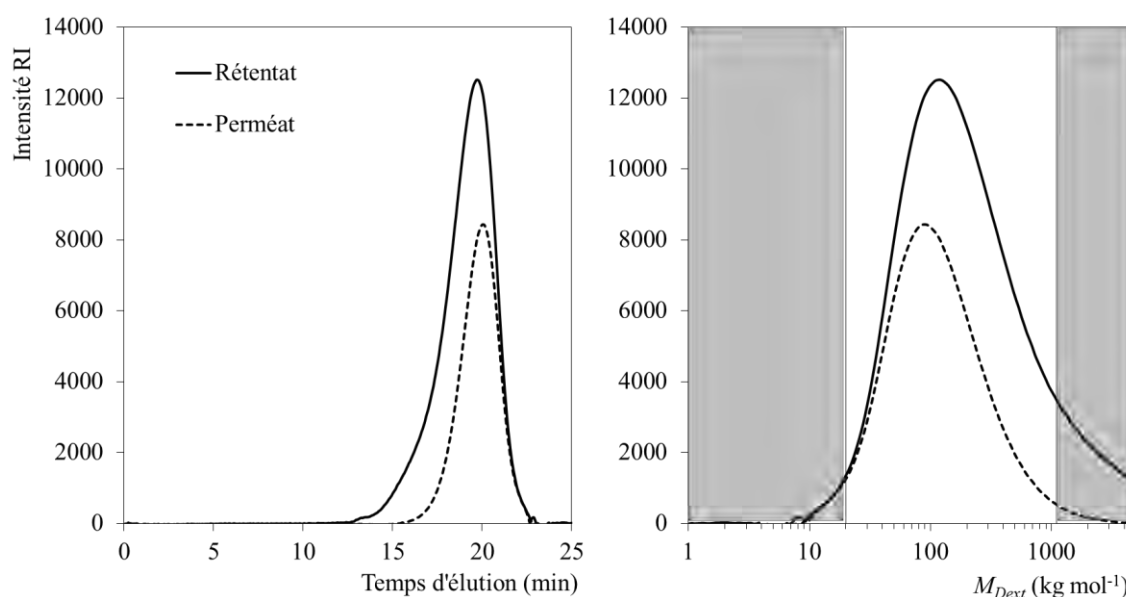


Figure IV.9 – Exemples de chromatogrammes d'une solution de Dextrane T 500 (1 g L^{-1}) lors de la filtration sur membranes neuves à une pression de 0.4 bar

II.3.1 Rétentions observées

Le rapport de ces chromatogrammes nous permet d'obtenir les rétentions observées R_{obs} , comme le présente la figure IV.10, pour une filtration de Dextrane T 500 à PTM = 0.4 bar, sur membranes neuves et dégradées à différents temps de trempage dans $NaOCl$ (350 ppm, pH 8).

Comme dans le cas des PEG, nous constatons une nette diminution des valeurs de rétentions observées lors de la dégradation des membranes. Nous pouvons également remarquer que l'altération de la sélectivité se manifeste dès les premières heures d'exposition à $NaOCl$, se stabilisant pour un trempage d'une durée inférieure à 24 h. La figure IV.11 présente un exemple quantitatif de cette diminution rapide pour les molécules de masses molaires de l'ordre de 500 g mol^{-1} dans la solution de Dextrane T 500. A 500 g mol^{-1} , nous pouvons ainsi relever (pour PTM = 0.4 bar) un R_{obs} de 62.3 % pour les membranes neuves et de 24.7 % pour les membranes trempées 144 h dans $NaOCl$.

Nous rejoignons ici les conclusions de nombreux auteurs (*Wolff et al. 2004, Qin et al. 2005, Yadav et al. 2010*) qui rapportent une altération des propriétés sélectives de membranes en PSf ou PES et PVP au contact de solutions d'hypochlorite.

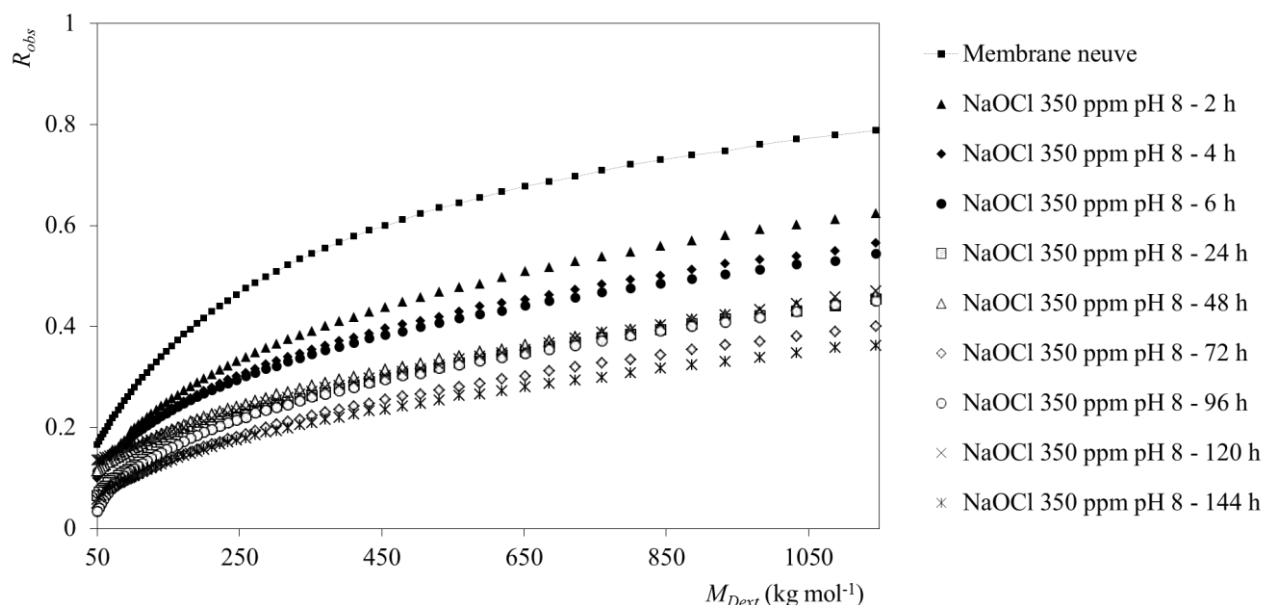


Figure IV.10 – R_{obs} obtenus lors de la filtration d'une solution de Dextrane T 500 (1 g L^{-1}) à PTM = 0.4 bar, sur membranes neuves et dégradées à différents temps de trempage dans NaOCl (350 ppm, pH 8)

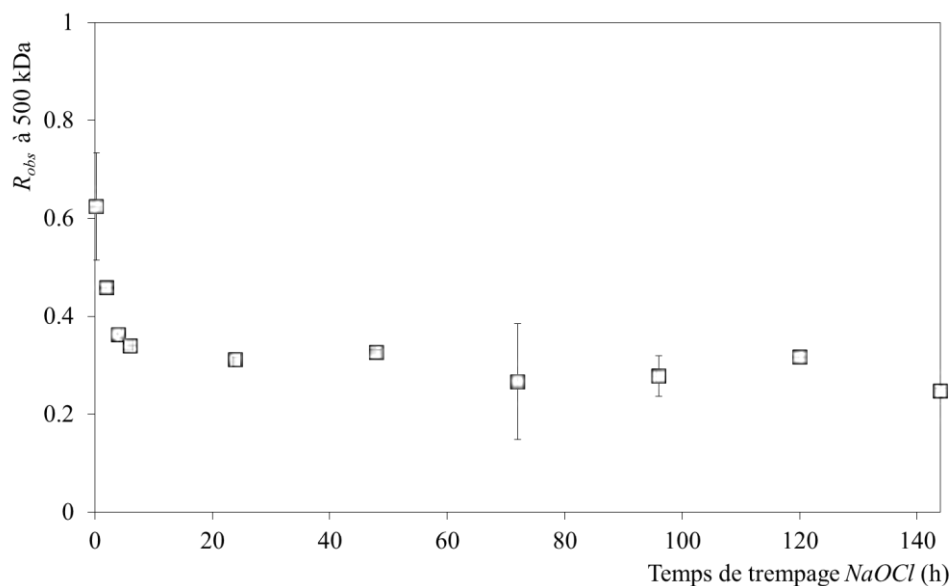


Figure IV.11 – Evolution de R_{obs} à 500 g mol^{-1} lors de la filtration d'une solution de Dextrane T 500 (1 g L^{-1}) à PTM = 0.4 bar, en fonction du temps de trempage des membranes dans NaOCl (350 ppm, pH 8)

Les barres d'erreurs représentent l'écart-type calculé à partir des résultats de 3 filtrations réalisées sur 3 modules différents – L'absence de barre d'erreur indique que l'expérience n'a pas été reproduite.

II.3.2 Rétentions à la membrane

Dans le but d'obtenir une rétention à la membrane R_m , les essais de rétention du Dextrane T 500 sont également réalisés pour différentes PTM (0.4, 0.5, 0.55 et 0.6 bar). Le calcul de R_m est réalisable pour les membranes neuves et immergées jusqu'à 24 h dans $NaOCl$ (figure IV.12). Pour des durées de trempage supérieures (et donc des dégradations plus avancées), de la même façon que lors de la filtration des PEG, l'augmentation de PTM entraîne un colmatage important se superposant à la polarisation de concentration, ces conditions ne permettent donc plus l'utilisation de la loi du film pour le calcul de R_m .

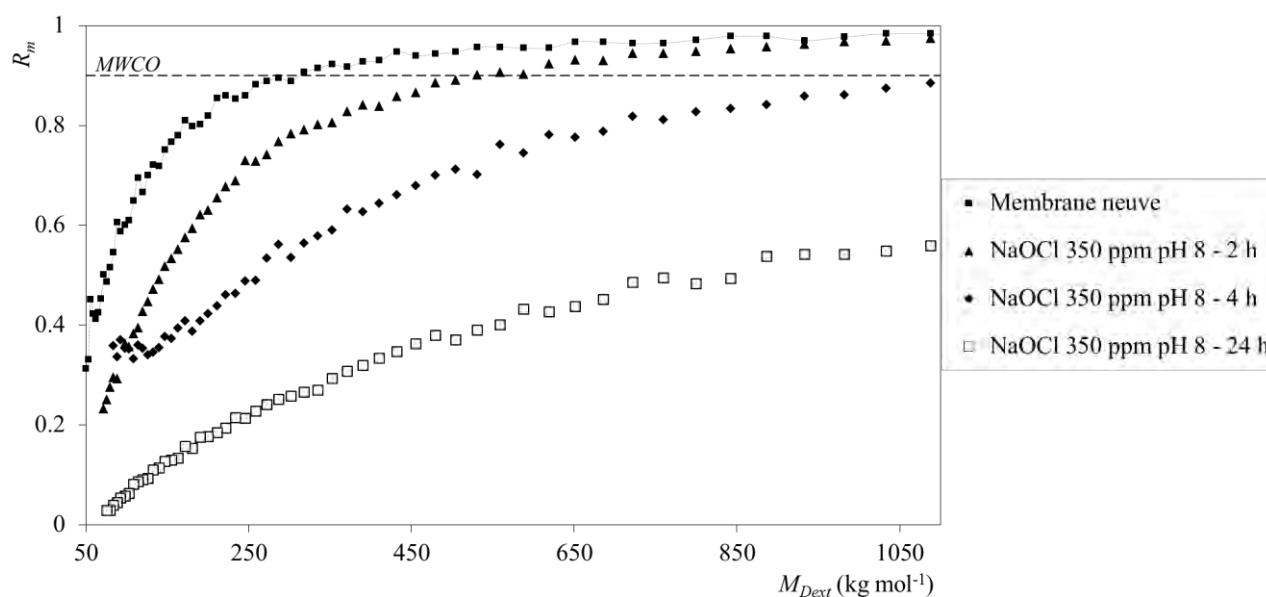


Figure IV.12 – Rétentions à la membrane R_m obtenues à partir de filtrations de Dextrane T 500 sur des membranes neuves et dégradées

L'analyse des rétentions à la membrane nous permet de déterminer un seuil de coupure ($MWCO$), correspondant à $R_m = 0.9$, de l'ordre de :

- $300\ kg\ mol^{-1}$ ($R_{hyd} = 17.9\ nm$) pour les membranes neuves,
- $500\ kg\ mol^{-1}$ ($R_{hyd} = 22.8\ nm$) pour les membranes immergées dans $NaOCl$ (350 ppm, pH 8) pour une durée de 2 h,
- $1\ 100\ kg\ mol^{-1}$ ($R_{hyd} = 33.2\ nm$) pour les membranes immergées dans $NaOCl$ (350 ppm, pH 8) pour une durée de 4 h.

Dans le cas d'une dégradation de 24 h, le seuil de coupure n'est pas atteint dans la gamme de masses molaires étudiée.

II.3.3 Variation de la perméabilité à l'eau pure

En parallèle, nous mesurons pour chaque module la perméabilité à l'eau pure $\frac{L_P}{\mu_{20}}$ avant et après filtration (aux 4 pressions) de la solution de Dextrane T 500 et après un rétro-lavage à l'eau ultra-pure (15 min – PTM = 1.0 bar). Les résultats obtenus sont reportés sur la figure IV.13.

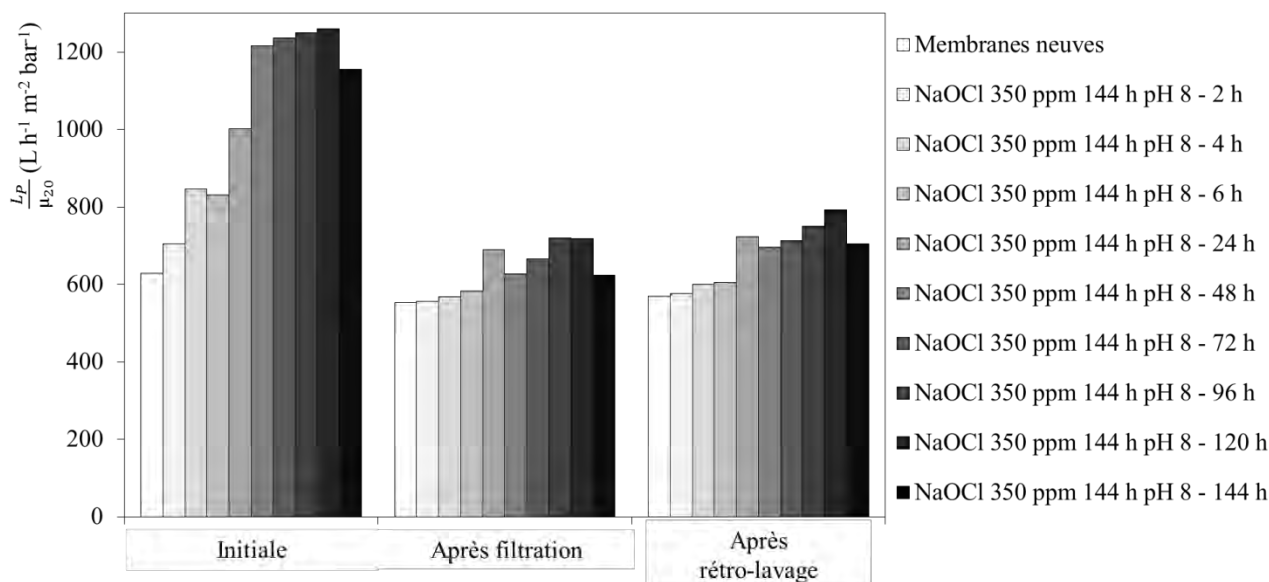


Figure IV.13 – Evolution de la perméabilité à l'eau pure $\frac{L_P}{\mu_{20}}$ des membranes neuves et vieilles après filtration du Dextrane T 500 et après rétro-lavage

Nous constatons, quel que soit l'avancement de la dégradation des membranes, que $\frac{L_P}{\mu_{20}}$ décroît lors de la filtration du Dextrane et que le colmatage induisant cette diminution est hydrauliquement irréversible. Ces observations rejoignent celles faites lors de la filtration des PEG.

Nous pouvons calculer la perte de perméabilité induite par la filtration du Dextrane T 500. Pour les membranes neuves, la perte de perméabilité est de 12 %, elle est comprise entre 21 % et 31 % pour des membranes immergées dans *NaOCl* pour des durées de 2 h à 24 h et nous atteignons des valeurs de l'ordre de 45 % pour des immersions plus longues. Ces valeurs traduisent un colmatage amplifié pour des immersions prolongées, ce qui explique pourquoi la détermination de R_m au-delà de 24 h de trempage dans *NaOCl* n'a pas été réalisable.

Il est également remarquable que la préconisation de la norme de l'Agence Française de Normalisation (AFNOR 1997), recommandant une perte de perméabilité maximale de 30 %, n'est respectée que dans le cas de dégradations d'une durée inférieure ou égale à 24 h.

II.4 Comparaison des R_m pour des traceurs différents

Par le biais de l'utilisation de R_{hyd} comme taille caractéristique des traceurs utilisés, il est par ailleurs possible de mettre en parallèle les valeurs de R_m obtenues par la filtration des PEG et du Dextrane T 500 pour les membranes neuves (figure IV.14).

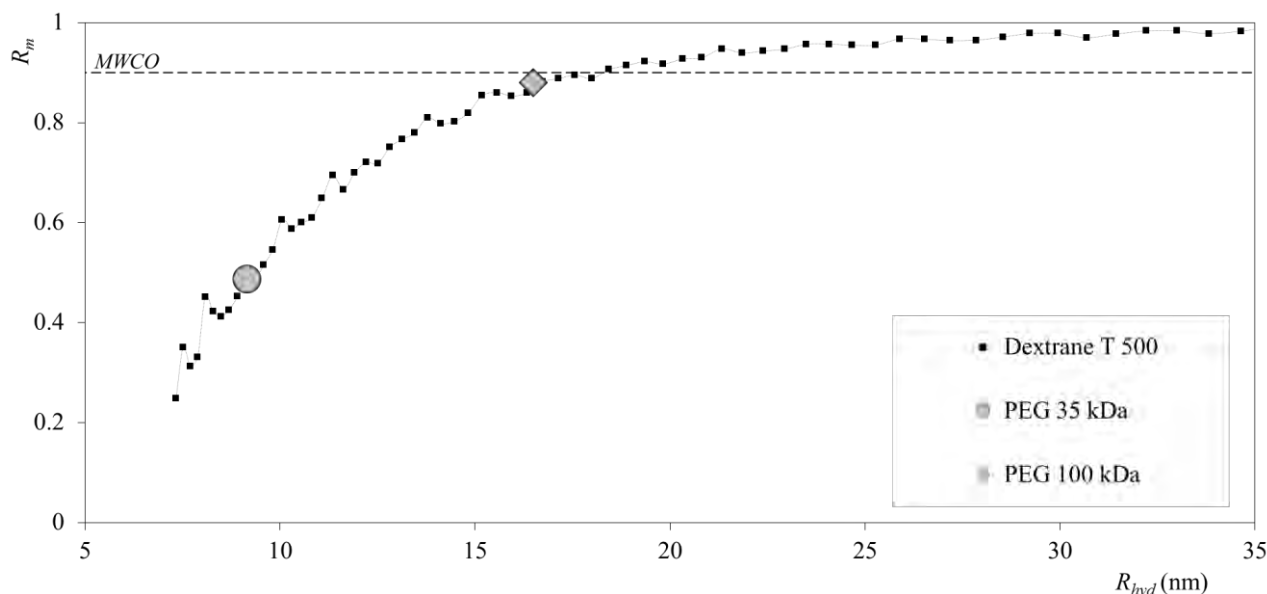


Figure IV.14 – Réentions à la membrane R_m obtenues à partir de filtrations de Dextrane T 500 et de PEG 35 kDa et PEG 100 kDa, sur des membranes neuves

La correspondance parfaite entre les valeurs nous permet de confirmer que, dans le cas de la filtration de molécules assimilables à des sphères, présentant de faibles interactions avec la membrane neuve et en l'absence de polarisation de concentration, la séparation est uniquement dépendante du volume hydrodynamique des molécules filtrées. Pour les membranes neuves, le seuil de coupure ($MWCO$) est donc atteint pour des molécules présentant un R_{hyd} de l'ordre de 18 nm.

Il est à noter qu'une telle comparaison n'est pas réalisable pour les membranes vieilles car nous avons effectué la filtration de PEG uniquement sur des membranes dégradées pour une durée de 144 h (dégradation avancée entraînant un colmatage important et empêchant le calcul de R_m).

II.5 Conclusion partielle

L'utilisation de PEG et du Dextrane T 500 nous permet de mettre en évidence une altération rapide et importante de la sélectivité des membranes lors de leur immersion dans $NaOCl$ à pH 8. D'autre part, pour des dégradations avancées, un colmatage plus important apparaît, traduisant très certainement une modification des interactions entre la peau sélective de la membrane et ces polymères hydrosolubles. Ce colmatage fait obstacle à la détermination de la rétention intrinsèque de la membrane dans le cas de dégradations d'une durée supérieure à 24 h.

III Distributions de tailles de pores

La perméabilité et la sélectivité d'une membrane dépendent toutes deux de la distribution de tailles de pores de la couche sélective. Dans le cas d'une rétention stérique de molécules assimilables à des sphères, il est possible d'estimer à partir de considérations basées sur l'écoulement du solvant et du soluté dans un pore cylindrique de rayon r_p , le taux de rejet par la loi de Ferry (*Ferry 1936*) :

$$R_m = \left(1 - \left(1 - \frac{R_{hyd}}{r_p} \right)^2 \right)^2 \quad \text{Eq.IV.5}$$

Nous pouvons également estimer le débit Q traversant un pore cylindrique et non-tortueux, de rayon r_p et de longueur l selon la loi de Hagen-Poiseuille (*Bird et al. 1960*) :

$$Q = \frac{\pi P T M r_p^4}{8 \mu l} \quad \text{Eq.IV.6}$$

La bibliographie (*Zydney et al. 1994, Zeman et al. 1996*) montre qu'une loi log-normale procure généralement une bonne représentation de la distribution de tailles de pores pour des membranes d'ultrafiltration. La discrétisation d'une telle loi pour une distribution discontinue de pores dont les rayons suivent une progression géométrique ($r_i = \alpha r_{i+1}$, avec $\alpha = 1.025$), nous permet d'exprimer le nombre de pores de rayon r_i par unité de surface de membrane :

$$n(r_i) = \frac{N_{pore}}{\sqrt{2\pi} \sigma r_i} \exp \left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(r_i) - \ln(r_{pore})}{\sigma} \right)^2 \right) \delta r_i \quad \text{Eq.IV.7}$$

Avec :

- N_{pore} le nombre total de pores par unité de surface
- r_{pore} le rayon des pores présentant la plus forte population (maximum de la fonction log-normale)
- σ l'écart-type géométrique de la loi normale du logarithme du nombre de pores
- δr_i l'écart effectif entre deux classes de pores consécutives ($\delta r_i = r_{i+1} - r_i$)

A partir de cette discrétisation et de l'équation Eq.IV.6, il est possible d'exprimer la perméabilité de la façon suivante :

$$\frac{L_P}{\mu_{20}} = \frac{J}{PTM} = \frac{1}{PTM} \sum_i J(r_i) = \sum_i \frac{\pi}{8 \mu_{20} l} n(r_i) r_i^4 \quad \text{Eq.IV.8}$$

Ce qui nous permet d'obtenir l'expression de la rétention à la membrane, à partir des rétentions calculées pour chaque taille de pores (équation Eq.IV.5), pondérées par les densités de flux relatives à chaque classe de taille de pores :

$$R_m = \frac{1}{J} \sum_i J(r_i) \left(1 - \left(1 - \frac{R_{hyd}}{r_i} \right)^2 \right)^2 = \frac{1}{J} \sum_i \frac{\pi n(r_i) r_i^4 \left(1 - \left(1 - \frac{R_{hyd}}{r_i} \right)^2 \right)^2}{8 \mu_{20} l} \quad \text{Eq.IV.9}$$

III.1 Expression de la distribution de tailles de pores initiale

Nous nous proposons, dans un premier temps, de déterminer les paramètres de la distribution log-normale de tailles de pores initiale permettant d'obtenir une perméabilité et une sélectivité se rapprochant au maximum des résultats expérimentaux obtenus sur membrane neuve.

Aucune technique de caractérisation ne nous a permis de déterminer précisément l'épaisseur de la peau sélective de la membrane, nous fixerons donc ce paramètre à une valeur arbitraire de 0.1 μm , qui correspond à un ordre de grandeur couramment rencontré dans la bibliographie. De plus nous ferons l'hypothèse de pores cylindriques non tortueux dont la longueur (l) est égale à l'épaisseur de la peau.

Les observations au SEM de la surface interne de la membrane neuve présentées au chapitre III, paragraphe I.1.2, nous permettent de mettre en évidence que la porosité apparente n'excède pas 40 nm de rayon.

D'autre part des mesures de pression d'apparition de la première bulle sont réalisées selon la procédure décrite au chapitre II, paragraphe III.3.3, afin d'estimer la taille du plus gros pore de la peau sélective. Les pressions obtenues sont les suivantes :

- Pour les membranes neuves : $P_b = 3.90 \pm 0.09$ bar
- Pour les membranes immergées 144 h dans NaOCl (350 ppm, pH 8) : $P_b = 2.84 \pm 0.32$ bar

A partir de ces pressions, il est possible de calculer le rayon du plus gros pore r_{max} à partir de l'équation de Young-Laplace décrivant la pression capillaire au sein d'un tube :

$$r_{max} = \frac{2 \gamma \cos(\theta)}{P_b} \quad \text{Eq.IV.10}$$

Avec :

- γ la tension superficielle de l'eau à 20 °C (0.00728 N m⁻¹)
- θ l'angle de contact de l'eau sur la surface membranaire (en rad)

Afin d'estimer l'angle de contact θ , les méthodes de la goutte sessile et de la bulle captive, présentées au chapitre II, paragraphe III.4, ont été mises en œuvre sur les surfaces internes de membranes neuves et dégradées. Bien que la réalisation des mesures s'avère délicate et que la précision ne soit pas optimale du fait de la faible surface de contact dont nous disposons (limitée par la géométrie des membranes), nous obtenons une valeur similaire pour les membranes neuves et dégradées, de l'ordre de 75 ± 5 °. Ce qui nous permet d'estimer r_{max} à environ 100 nm pour la membrane neuve et 130 nm pour la membrane dégradée.

Pour la caractérisation de la distribution de tailles de pores initiale nous sélectionnerons donc des variables r_{pore} , N_{pore} et σ satisfaisant les conditions suivantes : $r_{pore} < 40$ nm et $r_{max} < 100$ nm, avec r_{max} arbitrairement défini comme la valeur maximale de r_i pour laquelle $n(r_i) > 10$.

Il est ainsi possible d'obtenir les paramètres de la distribution log-normale suivants, représentant au mieux les propriétés de transfert de la membrane neuve :

$$r_{pore} = 17.5 \text{ nm}, \quad \sigma = 0.25, \quad N_{pore} = 2.81 \cdot 10^{12}$$

Cette distribution permet d'obtenir une perméabilité théorique de $623 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ (à comparer à la valeur expérimentale de $628 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$) et des coefficients de rétention à la membrane (représentée sur la figure IV.15) très proches de ceux obtenus expérimentalement. La figure IV.15 propose également une représentation de la répartition discontinue du nombre de pores et de la densité de flux relative à chacune des classes de tailles de pores. Une telle distribution de tailles de pores présente un r_{max} de 96 nm.

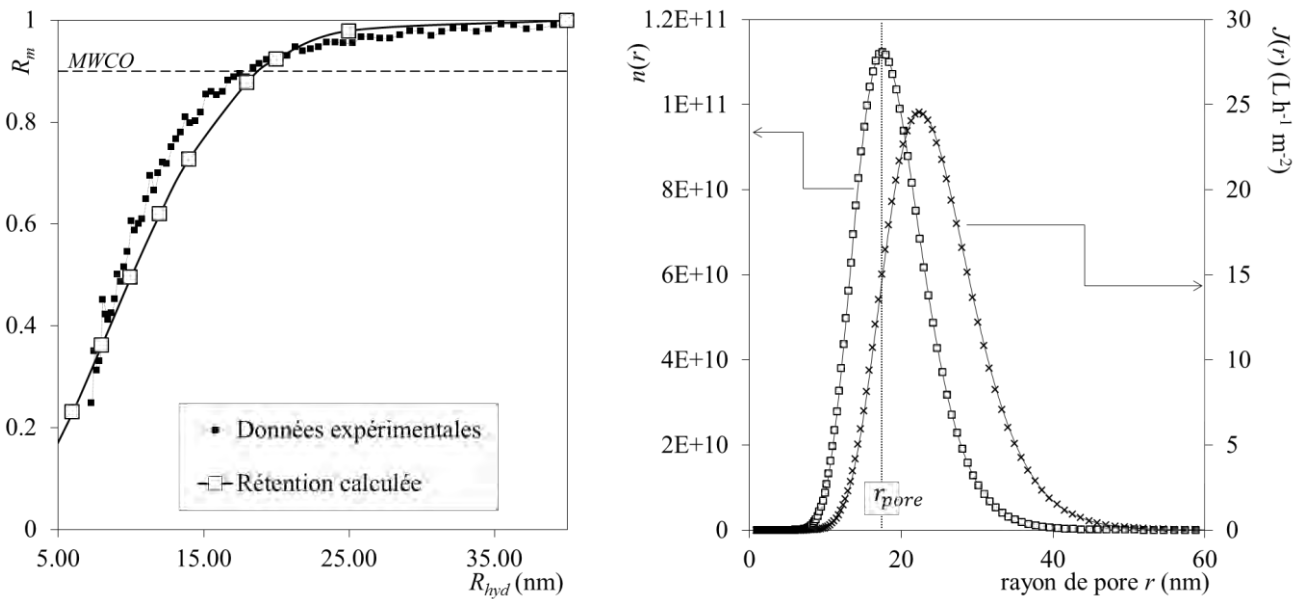


Figure IV.15 – Rétentions à la membrane R_m obtenues expérimentalement et calculées à partir de la distribution log-normale

III.2 Scénarios d'évolution de la distribution de tailles de pores

Comme nous l'avons vu précédemment, la dégradation des membranes engendre une altération de la peau sélective, qui conduit à des modifications des propriétés de transfert des membranes. Plusieurs scénarios sont envisageables concernant l'évolution de la distribution de tailles de pores. Nous présenterons ici uniquement les scénarios permettant d'obtenir des évolutions de rétention représentant de façon satisfaisante les observations expérimentales.

Etant donné que la dégradation a pour conséquence directe un départ progressif de la PVP, nous pouvons penser (dans le cas où la PVP serait répartie de façon homogène au niveau de la peau sélective de la membrane) que le rayon de chacun des pores augmente au cours du vieillissement. Afin de modéliser ce cas de figure, nous partons de deux hypothèses :

- Les rayons de tous les pores augmentent d'une même épaisseur e ,
- N_{pore} et σ de la distribution log-normale initiale sont inchangés.

Les équations Eq.IV.8 et Eq.IV.9, permettant de calculer la perméabilité et les rétentions intrinsèques, deviennent alors:

$$\frac{L_P}{\mu_{20}} = \sum_i \frac{\pi}{8 \mu_{20} l} n(r_i) (r_i + e)^4 \quad \text{Eq.IV.11}$$

Et

$$R_m = \frac{1}{J} \sum_i \frac{\pi n(r_i) (r_i + e)^4 \left(1 - \left(1 - \frac{R_{hyd}}{(r_i + e)}\right)^2\right)^2}{8 \mu_{20} l} \quad \text{Eq.IV.12}$$

Comme le montre la figure IV.16, en faisant varier l'épaisseur e , nous pouvons ainsi calculer des valeurs de R_m théoriques, correspondant aux différents avancements de dégradation pour lesquels nous avons été en mesure d'obtenir la courbe de sélectivité intrinsèque à la membrane (paragraphe II.3.2).

Nous identifions ainsi les variations d'épaisseurs suivantes :

- $NaOCl$ 350 ppm, pH 8 – 2 h : $e_{2h} = 8$ nm
- $NaOCl$ 350 ppm, pH 8 – 4 h : $e_{4h} = 18$ nm
- $NaOCl$ 350 ppm, pH 8 – 24 h : $e_{24h} = 44$ nm

Les répartitions des tailles de pores correspondant aux rétentions calculées pour les différentes membranes sont présentées à la figure IV.17 et les perméabilités théoriques correspondant à de telles augmentations de rayons sont reportées dans la table IV.3.

Bien que ce scénario d'évolution de la distribution de tailles de pores nous permette de modéliser de façon satisfaisante les évolutions de R_m , les perméabilités théoriques atteintes ne sont pas cohérentes avec les valeurs obtenues expérimentalement. Une simple translation de la distribution de tailles de pores vers des rayons plus importants n'apparaît donc pas être un scénario permettant d'expliquer les modifications des propriétés de transfert des membranes lors de leur dégradation.

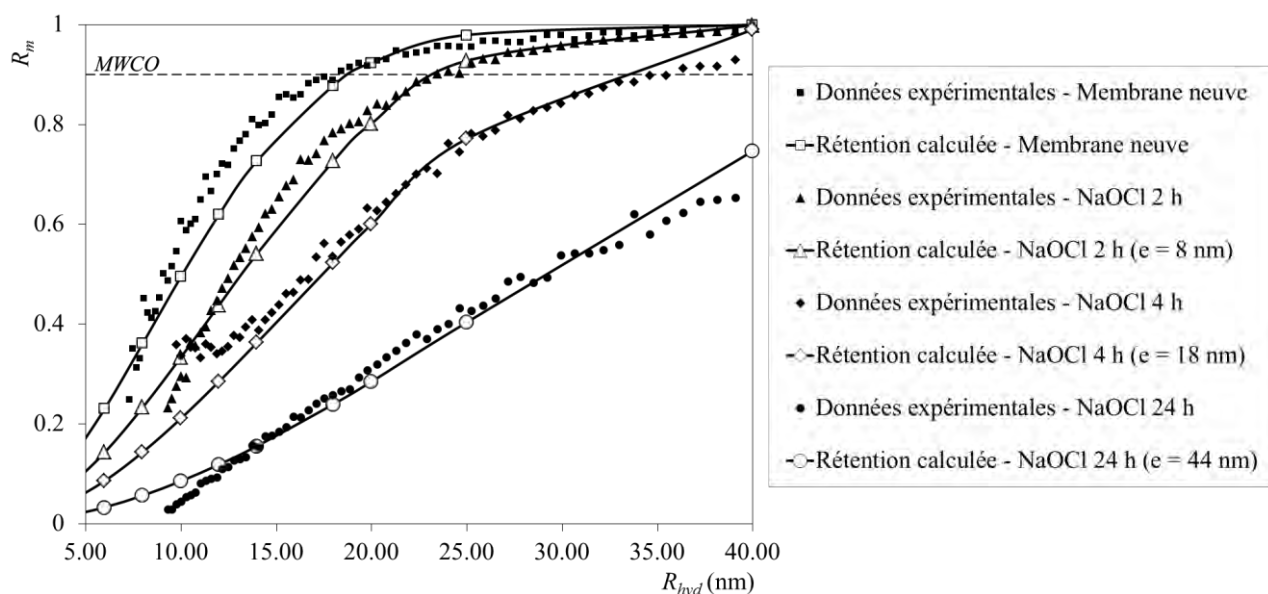


Figure IV.16 – Rétentions à la membrane R_m pour des membranes neuves et dégradées ($NaOCl$ 350 ppm, pH 8), obtenues expérimentalement et calculées par variation des rayons de pores de la loi log-normale initiale

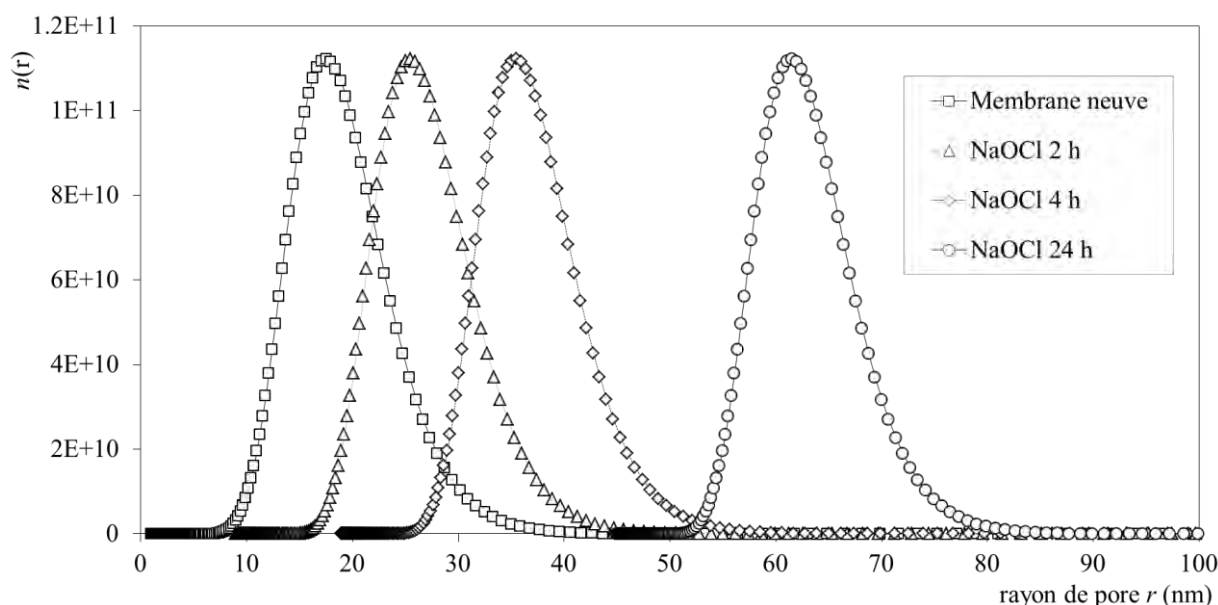


Figure IV.17 – Répartition (discontinue) de tailles de pores pour des membranes neuves et dégradées

Table IV.3 – Evolution de $\frac{L_p}{\mu_{20}}$ obtenues expérimentalement et par le calcul

	$\frac{L_p}{\mu_{20}}$ (L h ⁻¹ m ⁻² bar ⁻¹)			
	Membrane neuve	$NaOCl$ 350 ppm pH 8 – 2 h	$NaOCl$ 350 ppm pH 8 – 4 h	$NaOCl$ 350 ppm pH 8 – 24 h
Valeurs Expérimentales	628	705	846	1 002
Valeurs Théoriques	623	2 435	9 169	110 307

Le second scénario que nous avons sélectionné implique la formation d'une seconde population de pores de plus grosses tailles, que nous nommerons défauts. De la même façon que pour la distribution de tailles de pores initiale, ces défauts sont représentés par une distribution log-normale $n_d(r)$ dont les paramètres sont $r_{défaut}$, σ_d et $N_{défaut}$.

Nous supposons que la population de défauts est nulle pour l'état initial de la membrane. Au cours de la dégradation, des défauts apparaissent. Nous faisons ici l'hypothèse que, lors de la dégradation, le départ de la PVP engendre un élargissement des pores initialement présents, avec une éventuelle coalescence de certains d'entre eux, conduisant à la formation d'une nouvelle population de pores de rayons plus importants (défauts).

L'hypothèse de la coalescence de certains pores autorise une diminution du nombre total de pores de la distribution initiale au cours du vieillissement. Etant donné que nous n'avons aucune information sur la répartition spatiale des pores, nous nous proposons de représenter ce phénomène par un déplacement du maximum de la distribution vers les plus gros pores (augmentation de r_{pore}), accompagné d'une diminution de N_{pore} , à σ constant. Les paramètres de $n(r)$ et de $n_d(r)$ sont ajustés par itérations afin d'obtenir le meilleur accord entre les rétentions et perméabilités théoriques et expérimentales.

Les tables IV.4-5 et les figures IV.18-19 présentent les paramètres des distributions et les résultats obtenus pour ce scénario.

Table IV.4 – Paramètres des distributions log-normales de tailles de pores et de défauts

	Membrane neuve	NaOCl 350 ppm pH 8 – 2 h	NaOCl 350 ppm pH 8 – 4 h	NaOCl 350 ppm pH 8 – 24 h
Distribution de tailles de pores				
r_{pore} (nm)	17.5	19	21	25
σ	0.25	0.25	0.25	0.25
N_{pore}	$2.81 \cdot 10^{12}$	$1.98 \cdot 10^{12}$	$1.13 \cdot 10^{12}$	$1.41 \cdot 10^{11}$
Distribution de tailles de défauts				
$r_{défaut}$ (nm)	-	40	48	66
σ_d	-	0.1	0.12	0.15
$N_{défaut}$	-	$3.90 \cdot 10^{10}$	$4.20 \cdot 10^{10}$	$3.00 \cdot 10^{10}$

Table IV.5 – Evolution de $\frac{L_P}{\mu_{20}}$ obtenues expérimentalement et par le calcul

	$\frac{L_P}{\mu_{20}}$ (L h ⁻¹ m ⁻² bar ⁻¹)			
	Membrane neuve	NaOCl 350 ppm pH 8 – 2 h	NaOCl 350 ppm pH 8 – 4 h	NaOCl 350 ppm pH 8 – 24 h
Valeurs Expérimentales	628	705	846	1 002
Valeurs Théoriques	623	764	877	1 105

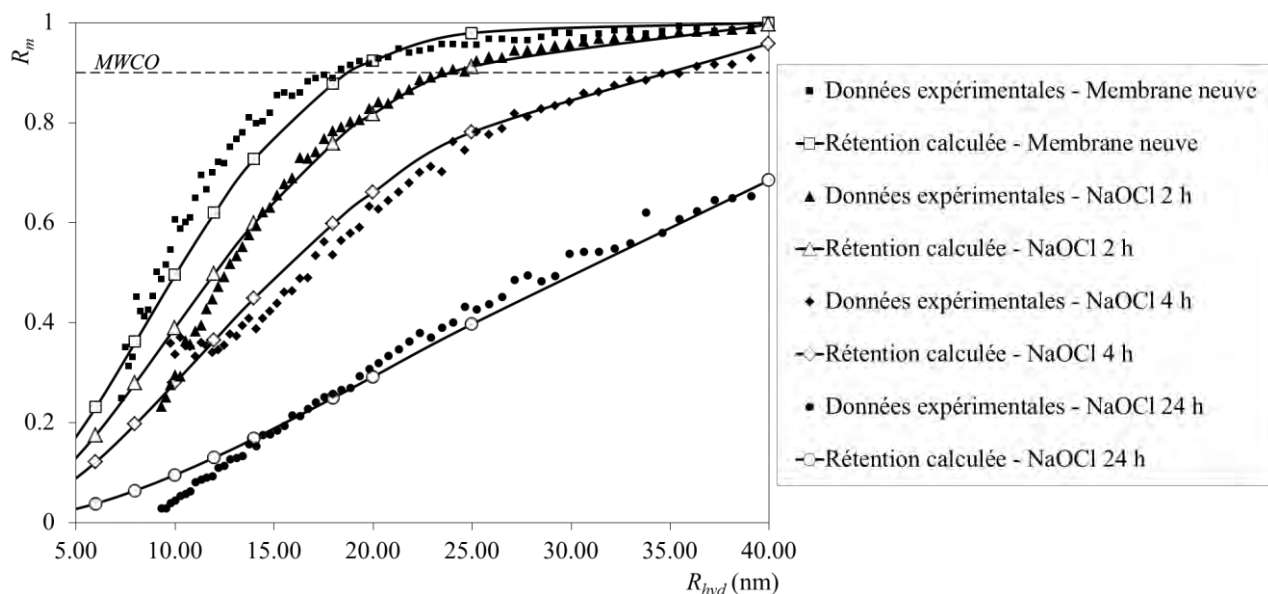


Figure IV.18 – Rétentions à la membrane R_m expérimentales et théoriques, pour des membranes neuves et dégradées (NaOCl 350 ppm, pH 8)

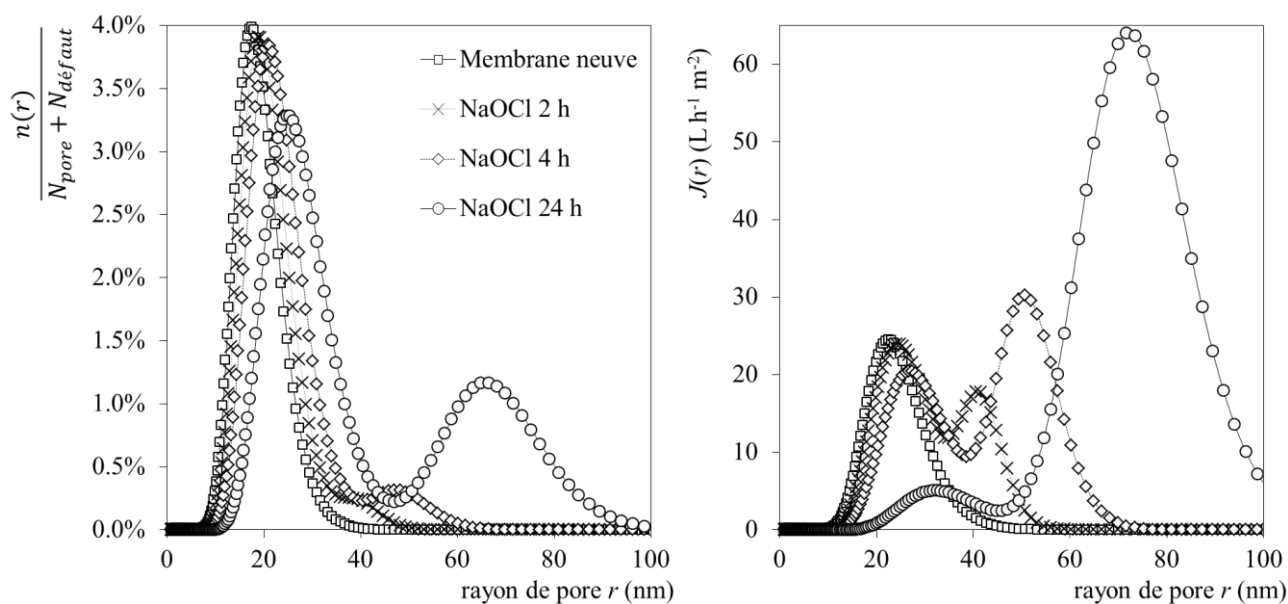


Figure IV.19 – Répartition (discontinue) du nombre de pores et de la densité de flux relative à chacune des classes de tailles de pores, pour des membranes neuves et dégradées

Nous pouvons ainsi modéliser les évolutions des propriétés de transfert de la membrane par une augmentation du rayon des pores de la population initiale, accompagnée d'une diminution de leur nombre, et couplée à l'apparition de défauts, dont le rayon augmente avec l'avancement de la dégradation. L'hypothèse d'un scénario impliquant l'apparition d'une population de défauts de tailles plus importantes que celles de la distribution de pores initiale peut par ailleurs être confortée par des analyses de surface réalisées à l'ICCF. En effet, au cours de ce projet, Romain Prulho a réalisé une cartographie 2D par ATR-IR de la surface interne des membranes (*Prulho 2013*). Il en ressort une répartition surfacique de la PVP très hétérogène, avec des zones dont la taille peut atteindre plusieurs dizaines de μm^2 présentant des concentrations importantes en PVP. Le retrait de la PVP au niveau de ces zones pourrait raisonnablement entraîner la formation de défauts.

D'autre part, nous pouvons calculer la porosité globale de la peau sélective par la formule suivante :

$$p = \sum_i \pi r_i^2 (n(r_i) + n_d(r_i)) \quad \text{Eq.IV.13}$$

Il est à noter que le calcul de p à partir des distributions définies dans ce paragraphe révèle une diminution au cours de la dégradation. La porosité est de l'ordre de quatre fois plus faible après une dégradation de 24 h. Ceci n'est pas cohérent avec un scénario d'apparition de défauts, résultant ou non de la coalescence de pores. Les hypothèses faites pour modéliser les géométries et les distributions de tailles de pores, en particulier les critères de distribution discontinue, de non-tortuosité et de non-interconnectivité des pores montrent ici leurs limites.

IV Conclusions

Cette étude permet de mettre en évidence que les modifications chimiques et structurales de la peau sélective des membranes lors de leur exposition à l'hypochlorite engendrent une altération majeure de leurs performances en filtration. Il est démontré que des affinités plus marquées entre la surface de la membrane et la BSA apparaissent au cours du vieillissement, induisant une propension au colmatage accrue et une efficacité des lavages chimiques amoindrie.

En parallèle, le transfert de polymères solubles (PEG et Dextrane) à travers la membrane augmente sensiblement, traduisant une altération rapide de la sélectivité des membranes lors de leur immersion dans l'hypochlorite à pH 8. Ici encore, le matériau membranaire est plus sensible au colmatage après vieillissement, ce qui se traduit par une limitation du flux pour des pressions plus faibles et une perte plus importante de perméabilité à l'eau ultra-pure que pour des membranes neuves. Une étude numérique nous permet de proposer un scénario d'évolution de la distribution de tailles de pores conduisant aux valeurs de perméabilité et de rétention obtenues expérimentalement. La distribution initiale de tailles de pores peut être assimilée à une loi log-normale monodisperse. Les évolutions observées expérimentalement sont ensuite expliquées par l'apparition de défauts (de tailles croissantes) provenant, au moins en partie, de la coalescence de pores initialement présents.

Liste des références bibliographiques

(AFNOR 1997) Norme AFNOR NF X 45-103, 1997

(Aimar *et al.* 1990) P. Aimar, M. Meireles, V. Sanchez, A contribution to the translation of retention curves into pore size distribution for sieving membranes, *J. of Memb. Sci.* 54 (1990) 321-338

(Anirudhan *et al.* 2011) T.S. Anirudhan, A. R. Tharun, and S. R. Rejeena, Investigation on Poly(methacrylic acid)-Grafted Cellulose/Bentonite Superabsorbent Composite: Synthesis, Characterization, and Adsorption Characteristics of Bovine Serum Albumin, *Indus. & Eng. Chem. Res.* 50.4 (2011) 1866-1874

(Arkhangelsky *et al.* 2007) E. Arkhangelsky, D. Kuzmenko, V. Gitis, Impact of Chemical Cleaning on Properties and Functioning of Polyethersulfone Membranes, *J. of Memb. Sci.* 305 (2007) 176-184

(Bird *et al.* 1960) R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, 1960

(Causserand *et al.* 2010) C. Causserand, G. Pierre, S. Rapenne, J.C. Schrotter, P. Sauvade, O. Lorain, Characterization of ultrafiltration membranes by tracer's retention: Comparison of methods sensitivity and reproducibility, *Desalination* 250.2 (2010) 767-772

(Demanèche *et al.* 2009) S. Demanèche, J.P. Chapel, L. Jocteur Monrozier, H. Quiquampoix, Dissimilar pH-dependent adsorption features of bovine serum albumin and α -chymotrypsin on mica probed by AFM, *Colloids & Surf. B: Biointerfaces* 70.2 (2009) 226-231

(Ferry 1936) J.D. Ferry, Statistical Evaluation of Sieve Constants in Ultrafiltration, *J. of Gen. Physiol.* 20.1 (1936) 95-104

(Granath 1958) K.A. Granath, Solution properties of branched dextrans, *J. of Coll. Sci.* 13.4 (1958) 308-328

(Hulse *et al.* 2011) W.L. Hulse, R.T. Forbes, A Nanolitre Method to Determine the Hydrodynamic Radius of Proteins and Small Molecules by Taylor Dispersion Analysis, *International Journal of Pharmaceutics* 411 (2011) 64-68

(Jeyachandran *et al.* 2009) Y.L. Jeyachandran, E. Mielczarski, B. Rai, J. A. Mielczarski, Quantitative and Qualitative Evaluation of Adsorption / Desorption of Bovine Serum Albumin on Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces, *Langmuir* 25.19 (2009) 11614-11620

(*Meireles et al. 1995*) M. Meireles, A. Bessieres, I. Rogissart, P. Aimar, V. Sanchez, An appropriate molecular size parameter for porous membranes calibration, *J. of Memb. Sci.* 103 (1995) 105-115

(*Peng et al. 2004*) Z.G. Peng, K. Hidajat, M.S. Uddin, Adsorption of Bovine Serum Albumin on Nanosized Magnetic Particles, *J. of Colloid and Interface Sci.* 271 (2004) 277-283

(*Prulho 2013*) R. Prulho, Analyse Multi-Echelle de la Dégradation de Membranes Polymères d'Ultrafiltration au Contact de l'Hypochlorite de Sodium, Thèse de doctorat de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (2013)

(*Qin et al. 2005*) J.J. Qin, M.H. Oo, Y. Li, Development of High Flux Polyethersulfone Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes from a Low Critical Solution Temperature Dope via Hypochlorite Treatment, *J. of Memb. Sci.* 247 (2005) 137-142

(*Szymczyk et al. 2013*) A. Szymczyk, Y.I. Dirir, M. Picot, I. Nicolas, F. Barrière, Advanced Electrokinetic Characterization of Composite Porous Membranes, *J. of Memb. Sci.* 429 (2013) 44-51

(*Wolff et al. 2004*) S.H. Wolff, A.L. Zydney, Effect of Bleach on the Transport Characteristics of Polysulfone Hemodialyzers, *J. of Memb. Sci.* 243 (2004) 389-399

(*Yadav et al. 2010*) K. Yadav, K.R. Morison, Effects of Hypochlorite Exposure on Flux through PES UF Membranes, *Food and Bioprod. Process.* 88 (2010) 419-424

(*Zeman et al. 1996*) L.J. Zeman, A.L. Zydney, Microfiltration and Ultrafiltration - Principles and Applications, Marcel Dekker, New York, 1996

(*Zydney et al. 1994*) A.L. Zydney, P. Aimar, M. Meireles, J.M. Pimbley, G. Belfort, Short communication: use of the log-normal probability density function to analyze membrane pore size distributions: functional forms and discrepancies, *J. of Memb. Sci.* 91(1994) 293-298

Chapitre V – Influence des paramètres de contact et représentativité du vieillissement en laboratoire

CHAPITRE V – INFLUENCE DES PARAMETRES DE CONTACT ET REPRESENTATIVITE DU VIEILLISSEMENT EN LABORATOIRE

I	Dégradation chimique sous contrainte de traction longitudinale.....	149
I.1	Traitements appliqués aux membranes	149
I.2	Evolution des propriétés des membranes	150
I.2.1	Masse molaire moyenne de la PES	150
I.2.2	Allongement à la rupture	151
II	Dégradation chimique et application de différentiels de pression.....	152
II.1	Filtration et cycles filtration / rétro-lavage d'eau ultra-pure	153
II.1.1	Perméabilité à l'eau pure	153
II.1.2	Propriétés mécaniques	154
II.1.3	Chimie de surface	154
II.2	Filtration et cycles filtration / rétro-lavage d'hypochlorite de sodium	155
II.2.1	Perméabilité à l'eau pure	155
II.2.2	Propriétés mécaniques	156
II.2.3	Chimie de surface	157
III	Influence de la [CLT] sur l'avancement de la dégradation	158
III.1	Evolution des propriétés de la membrane pour différentes [CLT]	158
III.1.1	Perméabilité à l'eau pure	159
III.1.2	Propriétés mécaniques	159
III.1.3	Chimie de surface	160
III.2	Critères de dose et de dose modifiée	161
III.3	Cas d'une concentration extrême	164
III.4	Relations microstructure / propriétés macroscopiques, toutes conditions de trempage confondues	166
IV	Comparaison de la dégradation en laboratoire et du vieillissement sur site	169
IV.1	Historique des conditions de fonctionnement	169
IV.2	Autopsie des membranes et comparaison avec les vieillissements en laboratoire	170
IV.2.1	Structure et morphologie	170
IV.2.2	Perméabilité à l'eau pure	171
IV.2.3	Propriétés mécaniques	171
IV.2.3.1	Essais de traction uniaxiale	171
IV.2.3.2	Pressions d'éclatement	172
IV.2.4	Structure chimique	174
IV.2.5	Relation microstructure / propriétés mécaniques	175
V	Conclusions	176
	Liste des références bibliographiques	178

Le travail présenté dans ce chapitre vise, dans un premier temps, à analyser l'influence des paramètres de contact lors de la dégradation chimique des membranes fibres creuses PES / PVP induite par l'hypochlorite de sodium. Nous étudierons en particulier l'impact du renouvellement des espèces oxydantes aux abords de la membrane et celui de l'application d'une contrainte mécanique ou d'une pression hydrodynamique sur l'avancement de la dégradation. Dans une seconde partie, nous étudierons l'impact de la [CLT] des solutions sur la dégradation des membranes. Cette partie de l'étude nous amènera à discuter la validité du concept de dose, de même que la représentativité des dégradations réalisées en laboratoire, en comparaison au vieillissement subi par la membrane en opération sur site de production d'eau potable. Pour alimenter cette dernière partie de la discussion, nous réaliserons l'autopsie de membranes prélevées sur des modules ayant fonctionné plusieurs années sur site de production d'eau potable.

I Dégradation chimique sous contrainte de traction longitudinale

En opération sur site de production d'eau potable, les membranes sont non seulement en contact avec des solutions oxydantes, mais elles sont également soumises à des différentiels de pression hydrodynamiques. Ces différentiels de pression entraînent une sollicitation mécanique de la membrane. Afin d'évaluer l'effet d'une sollicitation mécanique combinée à l'action de l'hypochlorite de sodium, nous avons, en premier lieu, développé un protocole consistant à soumettre des échantillons de membranes à une contrainte de traction longitudinale constante lors de leur mise en contact avec la solution d'hypochlorite (chapitre II, paragraphe II.3.2). La contrainte longitudinale (σ_l) est arbitrairement choisie égale à 2.6 MPa, afin de se situer dans la partie haute du domaine élastique de la membrane.

I.1 Traitements appliqués aux membranes

Afin de décorréler l'influence de la contrainte longitudinale et de l'hypochlorite, nous avons comparé différentes conditions, pour lesquelles un trempage statique est réalisé dans de l'eau ultra-pure ou dans une solution d'hypochlorite ([CLT] = 350 ± 25 ppm) à pH 8, conjointement ou non à l'application d'une traction longitudinale (table V.1).

Table V.1 – Paramètres des traitements appliqués aux lots de membranes numérotés de #1 à #5

	Conditions de contact membrane / bain de trempage			
	Eau ultra-pure – 120 h $\sigma_l = 0$ MPa	<i>NaOCl</i> – 120 h $\sigma_l = 0$ MPa	Eau ultra-pure – 120 h $\sigma_l = 2.6$ MPa	<i>NaOCl</i> – 120 h $\sigma_l = 2.6$ MPa
# 1	X	-	-	-
# 2	-	-	X	-
# 3	-	X	-	-
# 4	-	X	X	-
# 5	-	-	-	X

Le lot de membranes #1 est le lot de référence, il est simplement immergé dans de l'eau ultra-pure pour une durée de 120 h, sans contrainte mécanique. Le second lot (#2) est soumis à une contrainte longitudinale ($\sigma_l = 2.6$ MPa) pour une durée de 120 h dans de l'eau ultra-pure, il permettra d'évaluer l'impact de la seule application d'une contrainte mécanique (sans contact avec l'hypochlorite). Le traitement appliqué au lot de membranes #3 est un simple trempage statique d'une durée de 120 h dans une solution de $NaOCl$ ([CLT] = 350 ppm, à pH 8). Le quatrième lot (#4) est soumis à une immersion d'une durée de 120 h dans une solution de $NaOCl$ (traitement identique au lot #3), suivie d'une immersion sous contrainte dans de l'eau ultra-pure, pour une durée de 120 h supplémentaires (traitement identique au lot #2). Enfin, le lot de membranes #5, permettant d'évaluer s'il existe une synergie entre les effets d'une contrainte mécanique et de l'hypochlorite, est immergé les membranes dans la solution d'hypochlorite sous contrainte mécanique durant 120 h.

I.2 Evolution des propriétés des membranes

I.2.1 Masse molaire moyenne de la PES

De la même façon que nous l'avons fait précédemment (chapitre III, paragraphe III.1.5.1) pour différents temps de trempage statique dans un bain d'hypochlorite ([CLT] = 350 ppm, à pH 8), nous évaluons l'évolution de la masse molaire de la PES par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), selon le protocole décrit au chapitre II, paragraphe III.6.3. Les résultats obtenus pour les membranes ayant subi les traitements présentés au paragraphe précédent sont regroupés dans la table V.2.

Table V.2 – Masses molaires moyennes de membranes neuves et vieilles

	M_P (g mol ⁻¹)	\bar{M}_n (g mol ⁻¹)	\bar{M}_w (g mol ⁻¹)	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
Membrane neuve	38 406 ± 1 044	16 090 ± 875	41 132 ± 2 201	2.55 ± 0.08
# 1	39 501	16 506	43 244	2.62
# 2	40 230	15 439	43 092	2.79
# 3	38 787	15 211	40 695	2.67
# 4	37 646	15 497	40 830	2.63
# 5	37 514	15 534	40 254	2.59

Concernant les membranes immergées dans de l'eau ultra-pure, avec ou sans contrainte mécanique (lots #1 et #2), on observe une faible augmentation de masse molaire, comprise dans l'incertitude de la mesure initiale. On constate pour toutes les membranes ayant été en contact avec $NaOCl$ (lots #3, #4 et

#5), un léger décalage de la distribution vers des masses molaires plus faibles, qui reste également compris dans l'incertitude de mesure initiale.

Quel que soit le traitement appliqué, Il apparaît donc difficile de conclure quant à une évolution de la masse molaire de la PES. Nous pouvons tout de même affirmer que l'application d'une contrainte mécanique longitudinale ($\sigma_l = 2.6$ MPa), combinée ou non à la mise en contact avec une solution de $NaOCl$, n'induit pas de modification suffisamment importante de la masse molaire de la PES pour que celle-ci puisse être décelée par SEC.

I.2.2 Allongement à la rupture

Après vieillissement, les propriétés mécaniques des membranes des lots # 1 à # 5 sont évaluées par essais de traction uniaxiale. La figure V.1 présente les résultats obtenus en termes d'allongement à la rupture moyen ε_R (calculé sur 10 fibres) pour chacun des lots.

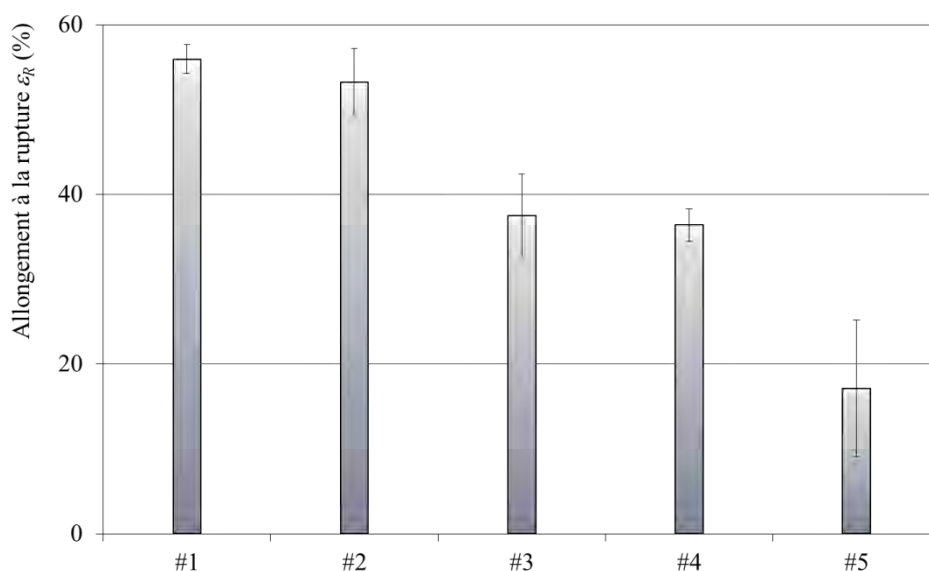


Figure V.1 – Allongement à la rupture ε_R de membranes ayant subi les différents traitements (présentés à la table V.1), déterminés par essais de traction uniaxiale

L'allongement à la rupture du lot #1, simplement immergé dans de l'eau ultra-pure, est identique à celui mesuré sur les membranes neuves ($\varepsilon_R = 57.5 \pm 2.6$ %, cf. chapitre III, paragraphe I.3.1). L'application d'une contrainte longitudinale sur les membranes lors de leur immersion dans de l'eau ultra-pure ne semble pas affecter outre mesure ε_R (lot #2). Le lot #3 présente une diminution importante de ε_R , cette diminution, induite par l'action de l'hypochlorite est largement discutée au chapitre III. On observe la même diminution pour des membranes soumises, après immersion dans $NaOCl$, à une contrainte longitudinale dans de l'eau ultra-pure (lot #4). La combinaison de l'immersion dans $NaOCl$ et de l'application de la contrainte conduit quant à elle à une perte de ductilité de la membrane beaucoup plus marquée (lot #5).

Ceci démontre l'existence d'une synergie entre l'oxydation induite par $NaOCl$ et l'application d'une contrainte de traction longitudinale et constante durant la période d'immersion dans la solution d'hypochlorite. En effet, l'application d'une telle contrainte engendre une amplification de la perte de ductilité de la membrane due à l'action de l'hypochlorite. A partir de ce résultat, nous pouvons donc envisager que les pressions transmembranaires (PTM) auxquelles sont soumises les membranes lors de leur opération en conditions réelles, sur site de production d'eau potable, pourraient avoir un impact sur l'avancement de leur dégradation.

II Dégradation chimique et application de différentiels de pression

Bien que l'existence d'une synergie entre l'action de $NaOCl$ et l'application d'une contrainte ait été démontrée, il convient de noter que la contrainte appliquée consiste en une mise en tension selon l'axe de la membrane. Ceci se traduit par une contrainte de traction uniquement dirigée dans la direction longitudinale de la membrane (σ_l). Dans le cas de l'application d'une pression transmembranaire, la situation est différente. En effet, en filtration interne / externe (mode filtration), la membrane est soumise à une contrainte de traction présentant différentes composantes (σ_r , σ_l et σ_r , cf. chapitre III, paragraphe I.3.2). De façon analogue, en filtration externe / interne (mode rétro-lavage), la membrane est soumise à une contrainte en compression présentant également 3 composantes.

Nous nous proposons donc, afin de nous rapprocher au maximum des sollicitations mécaniques subies par les membranes lors de leur utilisation en conditions réelles, d'étudier directement l'impact de l'application de différentiels de pressions lors de la filtration d'eau ultra-pure et de solutions de $NaOCl$. Dans ce but nous utilisons un pilote nous permettant de travailler en filtration tangentielle continue (mode filtration) avec une pression transmembranaire fixe (PTM_f), ou d'alterner des phases de filtration tangentielle à PTM_f et de rétro-lavage frontal à PTM_{rl} (cycles filtration / rétro-lavage). Le paragraphe II.3.3 du chapitre II propose une description détaillée de son fonctionnement et des conditions sélectionnées.

A partir des pressions transmembranaires sélectionnées ($PTM_f = 1.0$ bar et $PTM_{rl} = 1.1$ bar) il est possible de calculer les contraintes équivalentes de Von Mises, en mode filtration et en mode rétro-lavage (σ_{eqVMf} et σ_{eqVMrl}). En calculant les différentes composantes de contraintes de la même façon qu'au chapitre III, paragraphe I.3.2, nous obtenons $\sigma_{eqVMf} = 0.268$ MPa lors des étapes de filtration, au niveau de la surface interne de la membrane (valeur maximale de la contrainte en traction). Par un raisonnement analogue, nous pouvons obtenir $\sigma_{eqVMrl} = 0.339$ MPa, lors des étapes de rétro-lavage, au niveau de la surface interne de la membrane (valeur maximale de la contrainte en compression).

Nous pouvons remarquer ici que les valeurs de σ_{eqVMf} et de σ_{eqVMrl} sont de l'ordre de dix fois inférieures à la contrainte mécanique longitudinale appliquée précédemment ($\sigma_l = 2.6$ MPa). En toute

rigueur, la comparaison directe de ces valeurs n'est cependant pas pertinente étant donné que nous avons démontré au chapitre III, paragraphe I.3.2, que, du fait de leur anisotropie, les membranes ne présentent pas les mêmes propriétés mécaniques selon l'orientation de la sollicitation mécanique.

D'autre part, outre l'effet potentiel de l'application d'une contrainte constante en filtration tangentielle, les passages répétés d'une contrainte en traction à une contrainte en compression lors de cycles filtration / rétro-lavage peuvent induire un phénomène de fatigue du matériau membranaire. C'est pourquoi nous comparerons les modes « filtration » et « cycles filtration / rétro-lavage ».

II.1 Filtration et cycles filtration / rétro-lavage d'eau ultra-pure

Dans un premier temps, nous évaluons l'impact d'une filtration continue et de cycles de filtration / rétro-lavage d'eau ultra-pure sur les propriétés de la membrane.

II.1.1 Perméabilité à l'eau pure

La figure V.2 présente l'évolution relative de la perméabilité à l'eau ultra-pure de membranes en contact (sous agitation, en filtration tangentielle ou en cycles filtration / rétro-lavage) avec de l'eau ultra-pure, pour des durées comprises entre 24 h et 144 h.

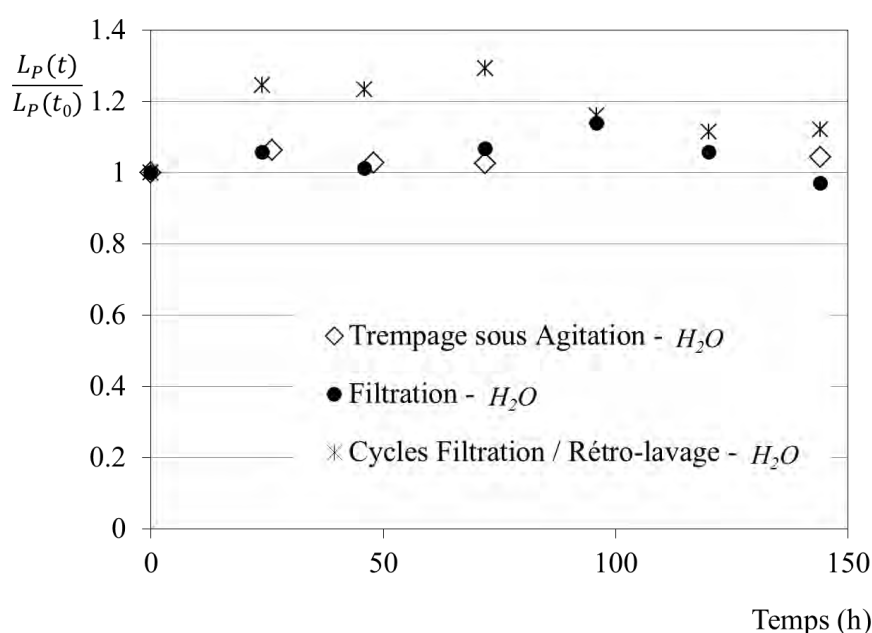


Figure V.2 – Evolution relative de la perméabilité à l'eau pure des membranes en fonction du temps et du mode de contact avec de l'eau ultra-pure

Quel que soit le mode de contact à l'eau ultra-pure, la perméabilité des membranes ne semble pas être affectée de façon significative après 144 h de fonctionnement. Nous relevons cependant des perméabilités légèrement supérieures aux autres modes dans le cas de cycles de filtration / rétro-lavage, avec des valeurs de $\frac{L_P(t)}{L_P(t_0)}$ comprises entre 1.1 et 1.3.

II.1.2 Propriétés mécaniques

Nous évaluons d'autre part l'évolution des propriétés mécaniques des membranes par essais de traction uniaxiale. La figure V.3 rapporte les résultats de ces essais.

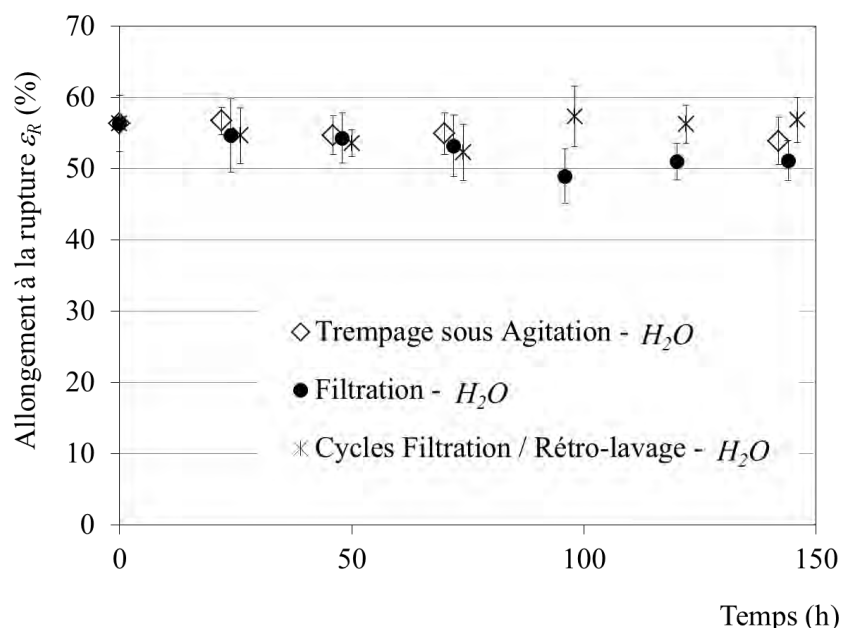


Figure V.3 – Evolution de l'allongement à la rupture ε_R des membranes en fonction du temps et du mode de contact avec de l'eau ultra-pure

Aucune modification de l'allongement à la rupture (à l'erreur de mesure près) n'est détectée pour l'ensemble des modes de contact. Les membranes conservent donc leur intégrité mécanique.

II.1.3 Chimie de surface

De la même façon, nous évaluons la stabilité chimique des membranes par ATR-IR. Pour cela, nous suivons l'évolution de l'absorbance relative de la bande située à $1\,674\text{ cm}^{-1}$ (groupement amide de la PVP), qui représente le principal indicateur chimique de l'avancement de la dégradation (figure V.4).

Aucune évolution de l'absorbance de la bande IR $1\,674\text{ cm}^{-1}$ n'est détectée. On peut néanmoins remarquer une déviation des mesures de l'ordre de 10 % (valeurs de $A_{1674}(t)/A_{1674}(t_0)$ comprises entre 0.9 et 1.1), très probablement due à l'hétérogénéité de la réparation de la PVP à la surface des membranes.

Dans les conditions que nous avons sélectionnées, il apparaît donc que les propriétés macroscopiques et la structure chimique des membranes ne sont nullement affectées par la simple application de PTM_f ou par l'alternance de périodes de filtration à PTM_f et de rétro-lavage à PTM_{rl} lorsque celles-ci sont réalisées dans de l'eau ultra-pure.

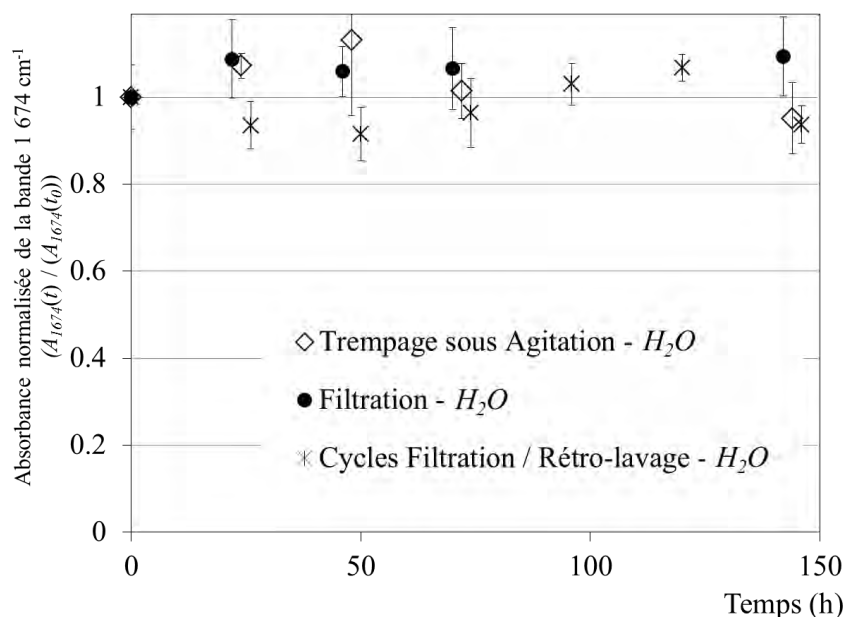


Figure V.4 – Evolution relative de la bande IR 1 674 cm^{-1} en fonction du temps et du mode de contact avec de l'eau ultra-pure

II.2 Filtration et cycles filtration / rétro-lavage d'hypochlorite de sodium

Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'évaluer l'importance du mode de contact en présence d'hypochlorite de sodium. Dans cette optique, nous comparons l'avancement de la dégradation de membranes en contact avec une solution de $NaOCl$ ($[CLT] = 350 \pm 25$ ppm, pH 8) selon quatre modes différents :

- En trempage statique (correspondant aux vieillissements présentés au chapitre III),
- En trempage sous agitation (avec renouvellement convectif des espèces aux abords des fibres),
- En filtration (filtration tangentielle, $PTM_f = 1.0$ bar),
- Et en cycles filtration / rétro-lavage (alternance de périodes de 42 s de filtration tangentielle à $PTM_f = 1.0$ bar, et de rétro-lavage à $PTM_{rl} = 1.1$ bar).

De la même façon que pour la filtration et les cycles de filtration / rétro-lavage d'eau ultra-pure présentés au paragraphe précédent, nous analysons comparativement les évolutions en termes de perméabilité à l'eau pure, de résistance mécanique et de chimie de surface.

II.2.1 Perméabilité à l'eau pure

La figure V.5 présente l'évolution relative de la perméabilité à l'eau ultra-pure de membranes mises en contact (statique, sous agitation, en filtration tangentielle ou en cycles filtration / rétro-lavage) avec une solution d'hypochlorite, pour des durées comprises entre 24 h et 144 h.

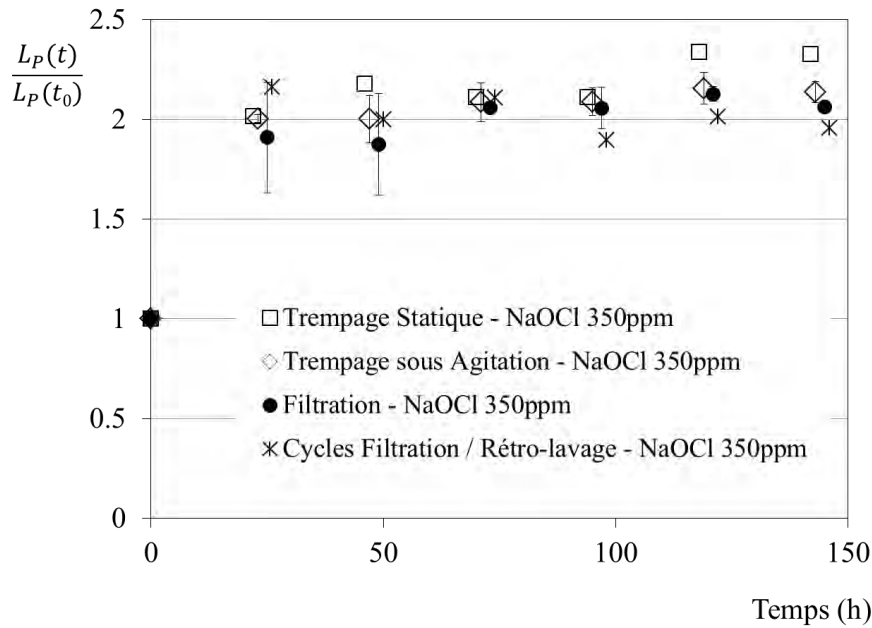


Figure V.5 – Evolution relative de la perméabilité à l’eau pure des membranes en fonction du temps et du mode de contact avec une solution de *NaOCl* ([CLT] = 350 ± 25 ppm, pH 8)

Quel que soit le mode de contact, nous retrouvons ici l’évolution largement abordée au chapitre III, c’est-à-dire une augmentation brutale de la perméabilité, qui est multipliée par un facteur 2 après 24 h de contact. Il n’apparaît cependant aucune différence flagrante entre les 4 modes de contact. On peut observer, pour des temps longs, des perméabilités très légèrement supérieures dans le cas des trempages, en comparaison avec les perméabilités obtenues après filtration ou après des cycles de filtration / rétro-lavage. Cette différence pourrait s’expliquer par un phénomène de compactage progressif, induit par la filtration prolongée (ou les cycles filtration / rétro-lavage). Il est également envisageable que nous soyons en présence d’un léger colmatage, dû à des impuretés présentes dans les circuits du pilote de vieillissement.

Nous pouvons tout de même conclure que le mode de contact à l’hypochlorite de sodium, et en particulier l’agitation du milieu ou l’application de différentiels de pression, n’affecte pas de façon marquée l’évolution de la perméabilité à l’eau pure.

II.2.2 Propriétés mécaniques

Nous évaluons ici l’impact combiné de l’hypochlorite et de l’application de pressions transmembranaires sur les propriétés mécaniques des membranes.

La figure V.6 présente l’évolution de l’allongement à la rupture ε_R , déterminée par essais de traction, dans les différents cas.

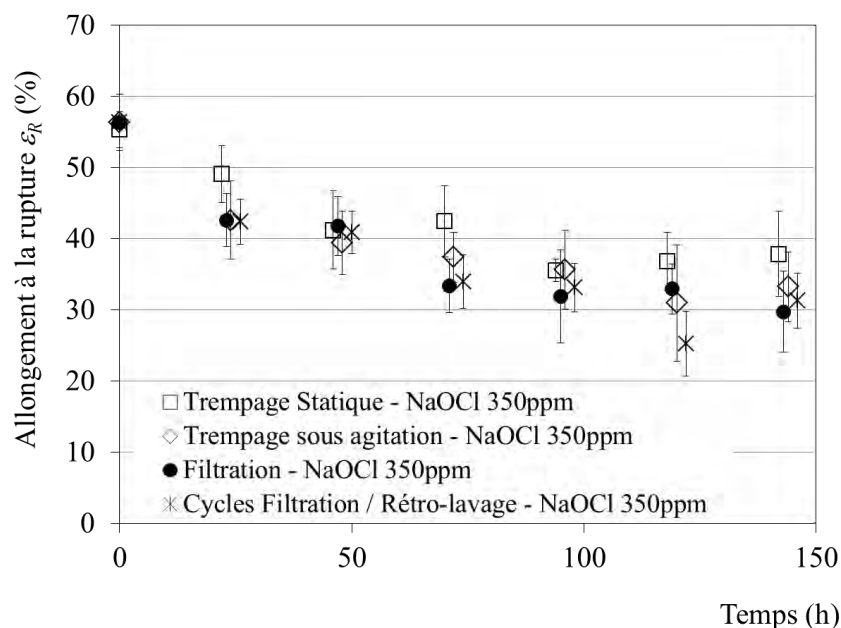


Figure V.6 – Evolution de l’allongement à la rupture ε_R des membranes en fonction du temps et du mode de contact avec *NaOCl* ([CLT] = 350 ± 25 ppm – pH 8)

Comme cela a été discuté au chapitre III, la mise en contact avec *NaOCl* induit une importante diminution de ε_R . Comme pour les évolutions de perméabilité rapportées précédemment, quel que soit le mode de contact, nous retrouvons des comportements très similaires.

Bien que, pour des temps longs, les valeurs de ε_R des expériences menées en trempage sous agitation, en filtration ou en cycles filtration / rétro-lavage apparaissent être légèrement inférieures à celles obtenues en trempage statique, la déviation relativement importante de ces mesures ne nous permet pas de conclure définitivement quant à une éventuelle influence du mode de contact. Sur la base de ces résultats, nous pouvons donc affirmer que l’agitation du milieu ou l’application de pressions transmembranaires ne jouent pas de rôle majeur dans la perte de ductilité des membranes.

II.2.3 Chimie de surface

La figure V.7 présente l’évolution de l’absorbance relative de la bande caractéristique du groupement amide de la PVP en fonction du temps et du mode d’exposition à *NaOCl*.

De façon analogue aux résultats obtenus pour les propriétés macroscopiques, quel que soit le mode de contact, nous observons des amplitudes de variations similaires. Pour l’ensemble des cas, l’absorbance relative de la bande caractéristique de la PVP diminue, pour atteindre environ 60 % de sa valeur initiale après 144 h de contact avec *NaOCl* ([CLT] = 350 ± 25 ppm – pH 8). Dans les conditions que nous avons étudiées, nous pouvons donc conclure à une influence limitée du mode de contact lors de l’exposition de membranes à une solution d’hypochlorite de sodium à pH 8.

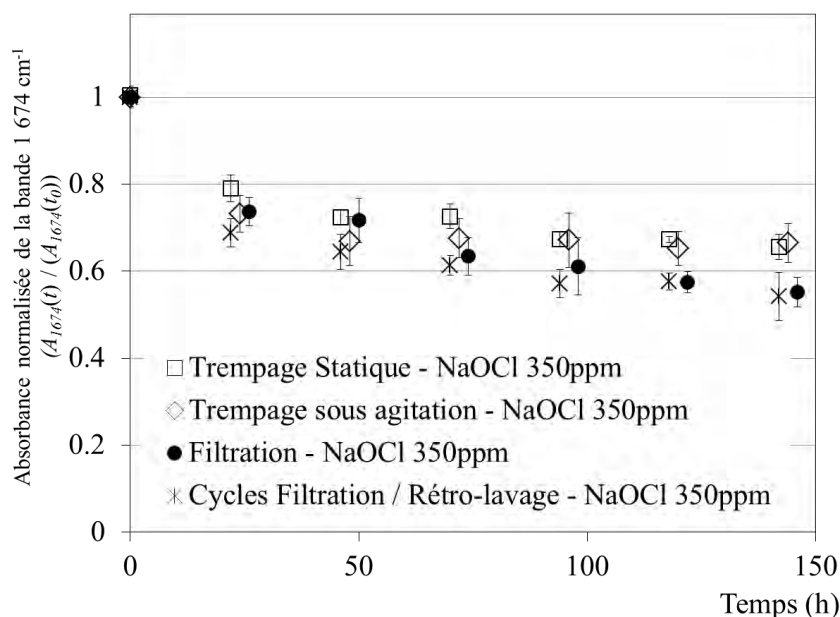


Figure V.7 – Evolution relative de la bande IR 1 674 cm⁻¹ en fonction du temps et du mode de contact avec une solution de *NaOCl* ([CLT] = 350 ± 25 ppm – pH 8)

Nous pouvons cependant remarquer que, pour des temps longs, les absorbances de la bande de la PVP des expériences menées en filtration ou en cycles filtration / rétro-lavage apparaissent être légèrement inférieures à celles obtenues en trempage statique et sous agitation. Le renouvellement par convection des espèces oxydantes à proximité de la membrane ne semble donc pas impacter l'avancement de la dégradation, alors que l'application de pressions transmembranaires semble légèrement l'accroître.

III Influence de la [CLT] sur l'avancement de la dégradation

Dans le but, d'une part, d'explorer une large gamme d'avancements de dégradation chimique, et, d'autre part, pour évaluer la validité du concept de dose, nous avons réalisé des expériences de vieillissement complémentaires. Ces expériences sont conduites pour les mêmes durées que précédemment, en trempage sous agitation et en cycles filtration / rétro-lavage dans des solutions de *NaOCl* à pH 8, avec des concentrations trois fois plus faible ([CLT] = 117 ± 8 ppm) et trois fois plus importante ([CLT] = 1 050 ± 75 ppm) que la concentration que nous avons sélectionnée jusqu'ici.

III.1 Evolution des propriétés de la membrane pour différentes [CLT]

Nous reprenons dans cette partie les résultats obtenus en trempage sous agitation et en cycles filtration / rétro-lavage avec une solution de *NaOCl* de concentration [CLT] = 350 ± 25 ppm à pH 8 et présentés au paragraphe II.2, auxquels nous superposons les résultats obtenus aux concentrations 117 ± 8 ppm et 1 050 ± 75 ppm.

III.1.1 Perméabilité à l'eau pure

La figure V.8 présente l'évolution relative de la perméabilité à l'eau ultra-pure de membranes en contact (sous agitation et en cycles filtration / rétro-lavage) avec des solutions d'hypochlorite ($[CLT] = 117, 350 \text{ et } 1\,050 \text{ ppm}$), pour des durées comprises entre 24 h et 144 h.

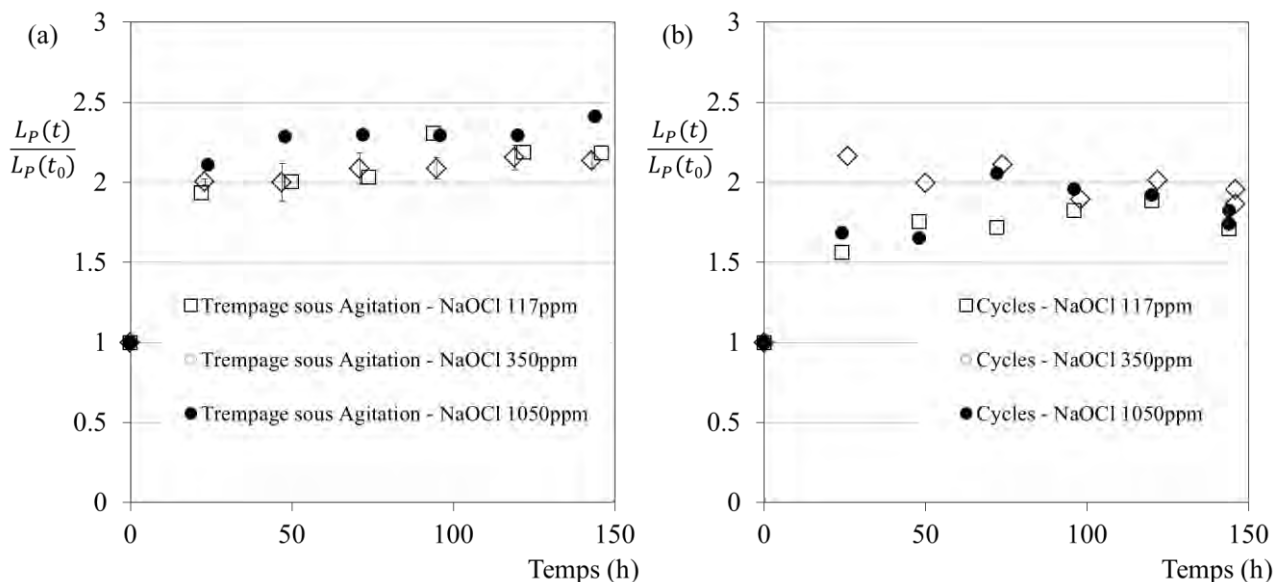


Figure V.8 – Evolution relative de la perméabilité à l'eau pure des membranes en fonction de la concentration en chlore libre total et du temps de contact avec des solutions de *NaOCl* à pH 8, en trempage sous agitation (a) et en cycles filtration / rétro-lavage (b)

Il n'apparaît pas d'influence marquée de la $[CLT]$ sur l'évolution de la perméabilité à l'eau pure. En effet, même dans le cas de la concentration la plus faible ($[CLT] = 117 \pm 8 \text{ ppm}$) et de la durée d'exposition la plus faible (24 h), la perméabilité atteint déjà une valeur maximale de l'ordre de deux fois sa valeur initiale.

Il est intéressant de noter que les augmentations relevées en cycles filtration / rétro-lavage sont globalement inférieures à celles obtenues en trempage sous agitation. Comme proposé au paragraphe II.2.1, bien que l'intégralité des membranes soit compactée jusqu'à stabilisation du flux avant détermination de la perméabilité à l'eau pure (*cf.* chapitre II, paragraphe III.3.1), il est envisageable que l'application de cycles filtration / rétro-lavage d'une solution de *NaOCl* soit responsable, sur le long terme, d'un phénomène lent de compactage additionnel des membranes dont nous ne pouvons pas nous affranchir.

III.1.2 Propriétés mécaniques

La figure V.9 présente l'évolution de l'allongement à la rupture ε_r de membranes en contact (sous agitation et en cycles filtration / rétro-lavage) avec des solutions d'hypochlorite ($[CLT] = 117, 350 \text{ et } 1\,050 \text{ ppm}$), pour des durées comprises entre 24 h et 144 h.

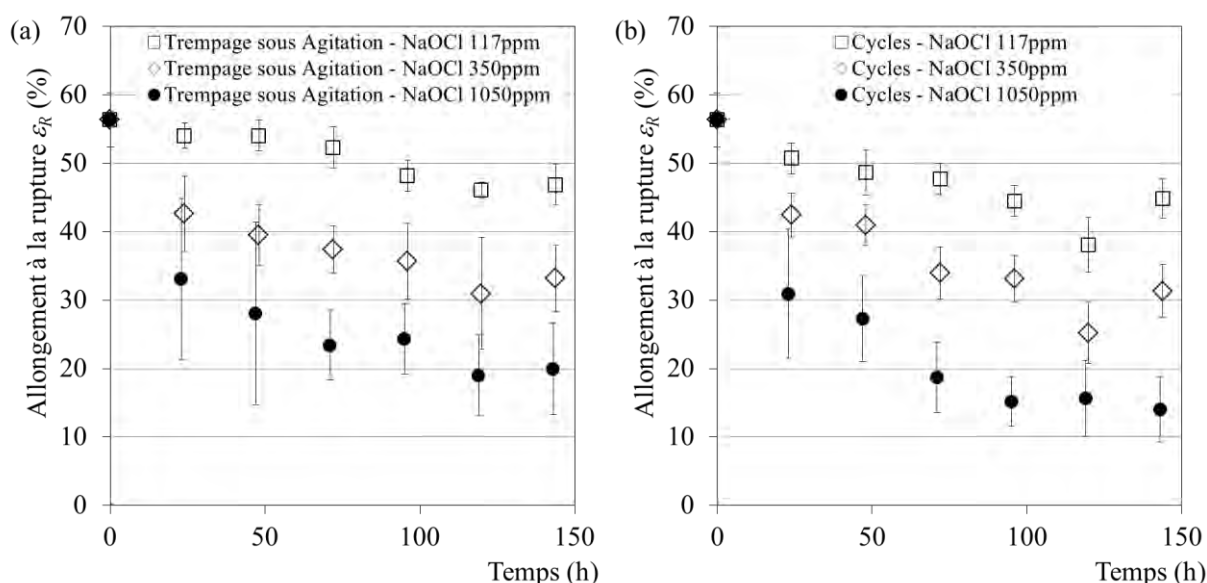


Figure V.9 – Evolution de ϵ_R des membranes en fonction de la concentration en chlore libre total et du temps de contact avec des solutions de *NaOCl* à pH 8, en trempage sous agitation (a) et en cycles filtration / rétro-lavage (b)

Contrairement à la perméabilité à l'eau pure, nous observons ici une différence marquée entre les concentrations. Il apparaît une perte de ductilité progressive de la membrane d'autant plus importante que la [CLT] est élevée, et ce en trempage sous agitation et en cycles filtration / rétro-lavage. Nous pouvons également remarquer, dans le cas de la concentration la plus élevée, et donc de la dégradation la plus avancée, une diminution de ϵ_R plus importante lors de l'application de cycles filtration / rétro-lavage en comparaison d'un trempage sous agitation, avec des valeurs respectives d'allongement à la rupture de 14.0 ± 4.7 % et 19.9 ± 6.6 % à 144 h.

III.1.3 Chimie de surface

La figure V.10 présente l'évolution de l'absorbance relative de la bande caractéristique du groupement amide de la PVP en fonction du temps, de [CLT] et du mode d'exposition à *NaOCl*.

De façon similaire aux évolutions de ϵ_R des membranes, plus la [CLT] de la solution de *NaOCl* à pH 8 est élevée, plus la bande caractéristique de la PVP est affectée. Nous pouvons également relever une différence significative entre trempage sous agitation et cycles filtration / rétro-lavage. A titre d'exemple, dans le cas d'une [CLT] = 1 050 ppm, des pertes respectives d'absorbance de 44.3 ± 0.1 % et 54.0 ± 0.1 % sont observées à 144 h.

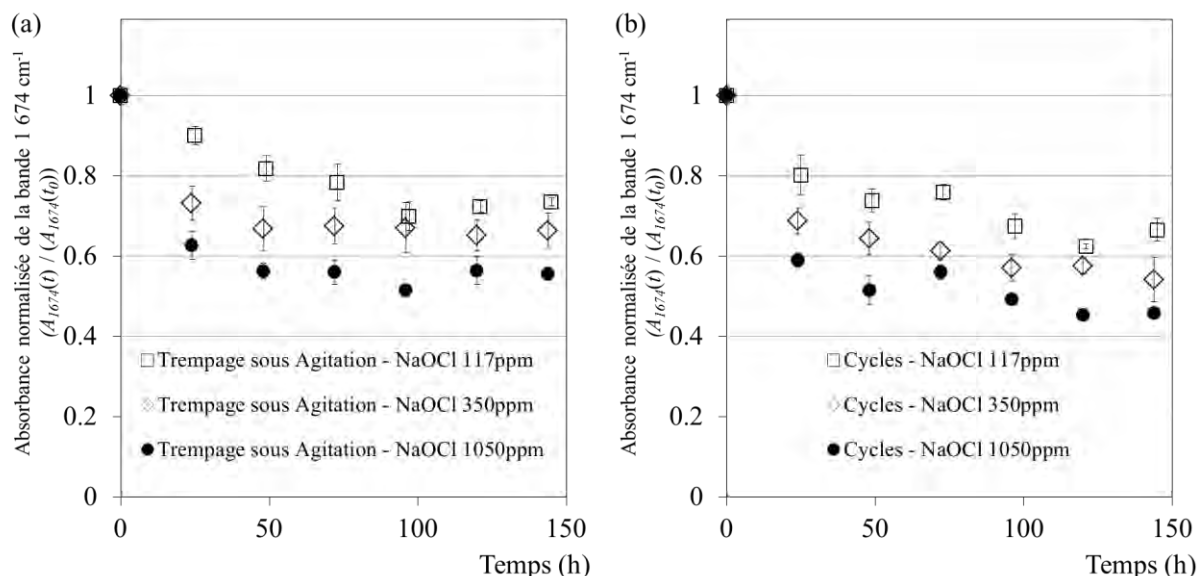


Figure V.10 – Evolution relative de la bande IR 1 674 cm⁻¹ des membranes en fonction de la concentration en chlore libre total et du temps de contact avec des solutions de *NaOCl* à pH 8, en trempage sous agitation (a) et en cycles filtration / rétro-lavage (b)

En conclusion, il apparaît clairement que la [CLT] influence l'évolution de l'ensemble des propriétés de la membrane (à l'exception de la perméabilité à l'eau pure, qui atteint un plateau) lors de son immersion dans une solution de *NaOCl* à pH 8. Plus la [CLT] est élevée, plus l'amplitude de la dégradation sur 144 h est importante.

III.2 Critères de dose et de dose modifiée

La majorité des études portant sur le vieillissement de membranes d'ultrafiltration induit par l'exposition à *NaOCl* utilisent le concept de dose ($d_{NaOCl} = [CLT]t$, défini au paragraphe II.2 du chapitre II). Pour un certain nombre de travaux (*Akhangelsky et al.*^{1&2} 2007, *Yadav et al.* 2009 & 2010), l'hypothèse est faite que l'avancement de la dégradation est régi par la dose d'hypochlorite à laquelle les membranes sont soumises.

A partir des résultats présentés au paragraphe III.1, nous pouvons évaluer la validité de cette hypothèse. Pour cela, nous nous proposons de reporter les valeurs d'allongement à la rupture et d'intensité relative de la bande IR à 1 674 cm⁻¹, collectées pour différentes [CLT], en fonction de d_{NaOCl} (figure V.11).

La pondération de l'échelle de temps par la [CLT] engendre une superposition à la fois des valeurs d'allongement à la rupture et de l'intensité relative de la bande IR 1 674 cm⁻¹ pour les différentes conditions de vieillissement. En première approximation, ceci nous permet donc de montrer graphiquement que l'avancement de la dégradation (représentée par l'amplitude des évolutions macroscopiques et moléculaires), dans la gamme 117 – 1 050 ppm à pH 8, semble être contrôlé par la d_{NaOCl} à laquelle les membranes sont soumises. Autrement dit, nous obtenons approximativement le

même niveau de dégradation en multipliant la [CLT] par un facteur 3 et en divisant le temps d'exposition par 3, ou en divisant par 3 la [CLT] et en multipliant le temps d'exposition par 3.

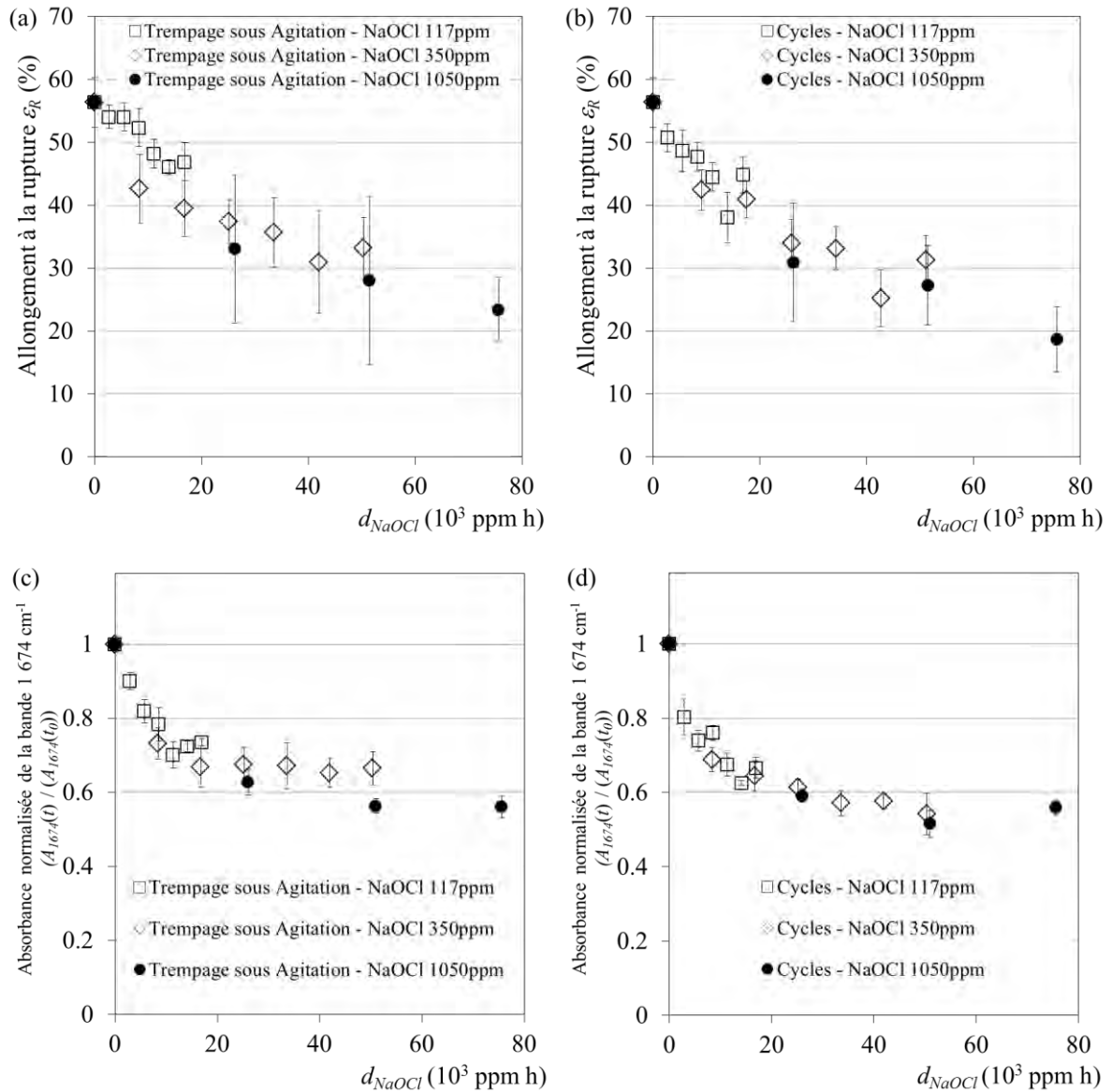


Figure V.11 – Evolution de l’allongement à la rupture (a et b) et de la bande IR 1 674 cm^{-1} (c et d) en fonction de d_{NaOCl} pour des membranes en contact avec NaOCl à pH 8 ([CLT] = 117, 350 et 1 050 ppm)

On peut néanmoins remarquer que, à d_{NaOCl} équivalente, les valeurs obtenues aux concentrations les plus faibles sont systématiquement légèrement supérieures à celles obtenues à une concentration plus élevée. Par exemple, dans le cas d’un trempage sous agitation, pour $d_{NaOCl} = 50\,400$ ppm h, nous obtenons des diminutions respectives de l’intensité de la bande IR 1 674 cm^{-1} de 34 ± 4 % et de 44 ± 2 % pour des solutions de NaOCl (pH 8) à 350 ppm et 1 050 ppm.

A partir de cette constatation, nous pouvons suspecter un effet prédominant de [CLT] sur le temps d’exposition. Afin de prendre en compte l’effet majoritaire de la concentration, nous proposons de

remplacer d_{NaOCl} par une dose modifiée d'_{NaOCl} reflétant les contributions de [CLT] et du temps d'exposition par une relation du type:

$$d'_{NaOCl} = [CLT]t^n \quad \text{Eq.V.1}$$

En assimilant les évolutions d'allongement à la rupture et d'intensité relative de la bande IR 1 674 cm^{-1} à des lois puissances, nous pouvons calculer la valeur de n pour laquelle le coefficient de détermination (R^2) est maximal.

La figure V.12 présente les résultats obtenus en appliquant cette correction aux données tracées en fonction de d_{NaOCl} sur la figure V.11.

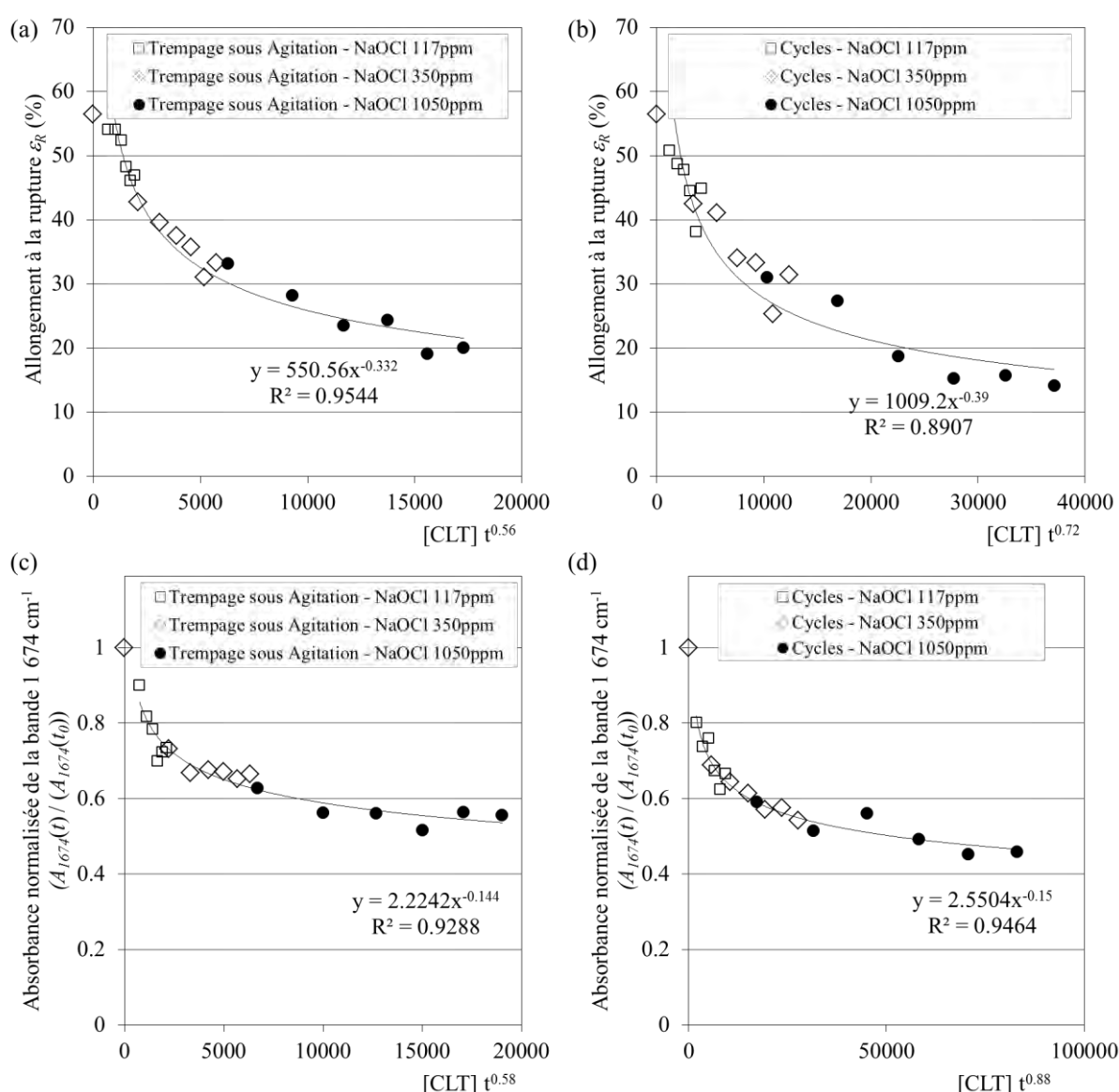


Figure V.12 – Evolution de l'allongement à la rupture (a et b) et de la bande IR 1 674 cm^{-1} (c et d) en fonction de d'_{NaOCl} pour des membranes en contact avec $NaOCl$ à pH 8 ([CLT] = 117, 350 et 1 050 ppm)

Dans le cas du trempage sous agitation, les valeurs calculées de n permettant d'obtenir un R^2 maximal sont de 0.56 et 0.58 pour les évolutions respectives de ε_R et de la bande IR 1 674 cm^{-1} . Concernant les essais en cycles de filtration / rétro-lavage, nous obtenons des valeurs de n de 0.72 et 0.88. Toutes les valeurs calculées de n sont inférieures à 1, il est donc clairement démontré que, dans les conditions que nous étudions, la concentration du milieu contribue majoritairement à l'avancement de la dégradation.

D'autre part, nous pouvons remarquer que les valeurs de n dans le cas de trempages sous agitation sont inférieures à celles obtenues en appliquant des cycles filtration / rétro-lavage. Ceci nous permet de mettre en évidence une contribution de l'application de différentiels de pression sur l'avancement de la dégradation.

Abdullah et Bérudé ont récemment publié des travaux proposant une correction de d_{NaOCl} similaire à celle que nous venons de présenter. Leur étude porte sur la dégradation par $NaOCl$ ($3\,600\text{ ppm} \leq [CLT] \leq 44\,300\text{ ppm}$) de membranes constituées d'un mélange de PVDF et d'un additif inconnu (Abdullah *et al.* 2013). En corrélant l'évolution de propriétés physiques / chimiques de la membrane pour différents [CLT] et temps de trempage avec d'_{NaOCl} , ils démontrent que, dans leur cas, le temps de trempage est prédominant par rapport à [CLT]. C'est-à-dire qu'à d_{NaOCl} équivalente, la dégradation est d'autant plus avancée que la [CLT] est faible et que la durée de trempage est longue. Ceci nous conduit à remarquer que les influences relatives de la [CLT] et du temps de contact définissant d'_{NaOCl} sont spécifiques à un matériau et à une gamme de conditions de mise en contact avec $NaOCl$. Il conviendra donc de recalculer l'exposant n pour tout autre système étudié.

III.3 Cas d'une concentration extrême

Nous nous proposons ici d'étudier la dégradation induite par le contact avec une solution d'hypochlorite à pH 8 et [CLT] = 10 000 ppm, concentration que nous qualifierons d'extrême.

Dans ce but, nous effectuons la comparaison de 2 trempages statiques permettant d'obtenir une dose d_{NaOCl} équivalente à des [CLT] de 350 ppm et 10 000 ppm:

- [CLT] = 350 ppm, pH 8, 672 h : $d_{NaOCl} = 235\,200\text{ ppm h}$,
- [CLT] = 10 000 ppm, pH 8, 24 h : $d_{NaOCl} = 240\,000\text{ ppm h}$.

La figure V.13 rapporte les résultats obtenus par essais de traction uniaxiale. L'allongement à la rupture ε_R mesuré dans le cas d'une [CLT] de 350 ppm est de $28.0 \pm 10.2\%$ alors que nous obtenons $12.1 \pm 3.6\%$ dans le cas d'une [CLT] de 10 000 ppm. Nous pouvons également remarquer qu'une exposition à une concentration extrême engendre une diminution prononcée du module de Young que nous n'avons jamais observée auparavant.

Pour une dose d_{NaOCl} équivalente, nous obtenons donc une perte de ductilité plus importante dans le cas d'une concentration très élevée. Il apparaît donc très clairement que la dose d_{NaOCl} ne permet pas d'évaluer correctement l'avancement de la dégradation dans le cas de concentrations extrêmes.

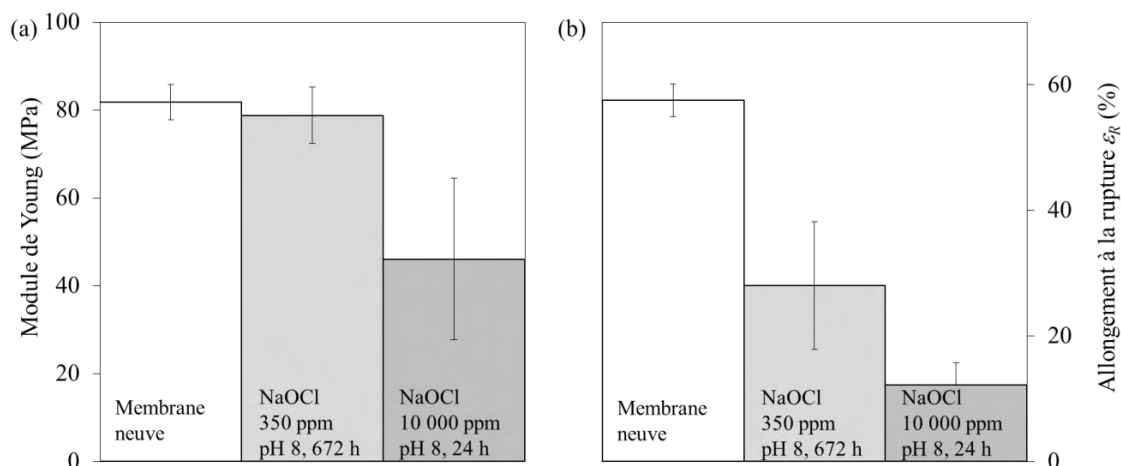


Figure V.13 – Module de Young (a) et allongement à la rupture (b) de membranes neuves, dans des solutions d'hypochlorite

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, dans la gamme de [CLT] comprise entre 117 ppm et 1 050 ppm, nous pouvons corréler l'avancement de la dégradation à un paramètre $d'_{NaOCl} = [CLT]t^n$, avec n inférieur à 1. Dans le cas de trempage sous agitation, la meilleure corrélation avec les évolutions de l'allongement à la rupture est obtenue pour $n = 0.56$. Nous pouvons, en supposant l'effet de l'agitation négligeable (cf. paragraphe II.2.3), reporter les valeurs de ε_R des membranes immergées dans NaOCl à pH 8 durant 672 h à [CLT] = 350 ppm et durant 24 h à [CLT] = 10 000 ppm sur la figure V.13-a (figure V.14).

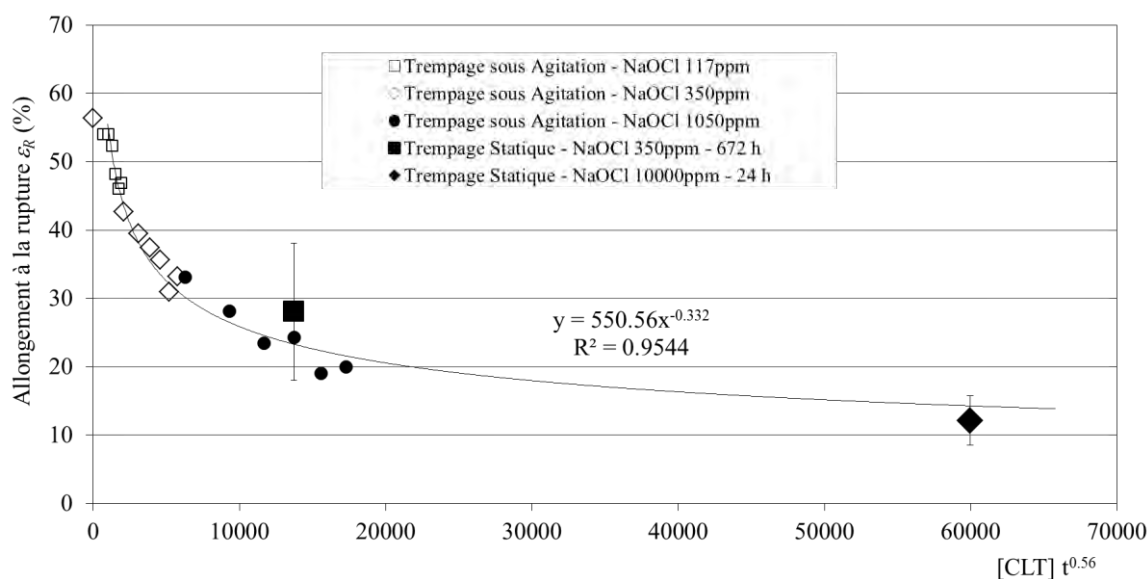


Figure V.14 – Evolution de l'allongement à la rupture en fonction de d'_{NaOCl} , avec $n = 0.56$, pour des membranes en contact avec NaOCl à pH 8

Nous constatons que les valeurs des trempages à 350 ppm et à 10 000 ppm se placent, à l'erreur de mesure près, sur l'enveloppe de dégradation calculée à partir des données obtenues dans la gamme de [CLT] 117 – 1 050 ppm. L'état avancé de dégradation provoqué par l'exposition des membranes à des concentrations « extrêmes » est donc prédit de manière satisfaisante par d'_{NaOCl} .

Des images SEM de la peau interne des fibres dégradées à 350 ppm durant 672 h et 10 000 ppm durant 24 h ont également été réalisées (figure V.15). Ces images confirment l'état de dégradation avancée des membranes vieilles à 10 000 ppm, avec l'apparition d'un réseau de fissures pouvant atteindre 1 μ m de largeur.

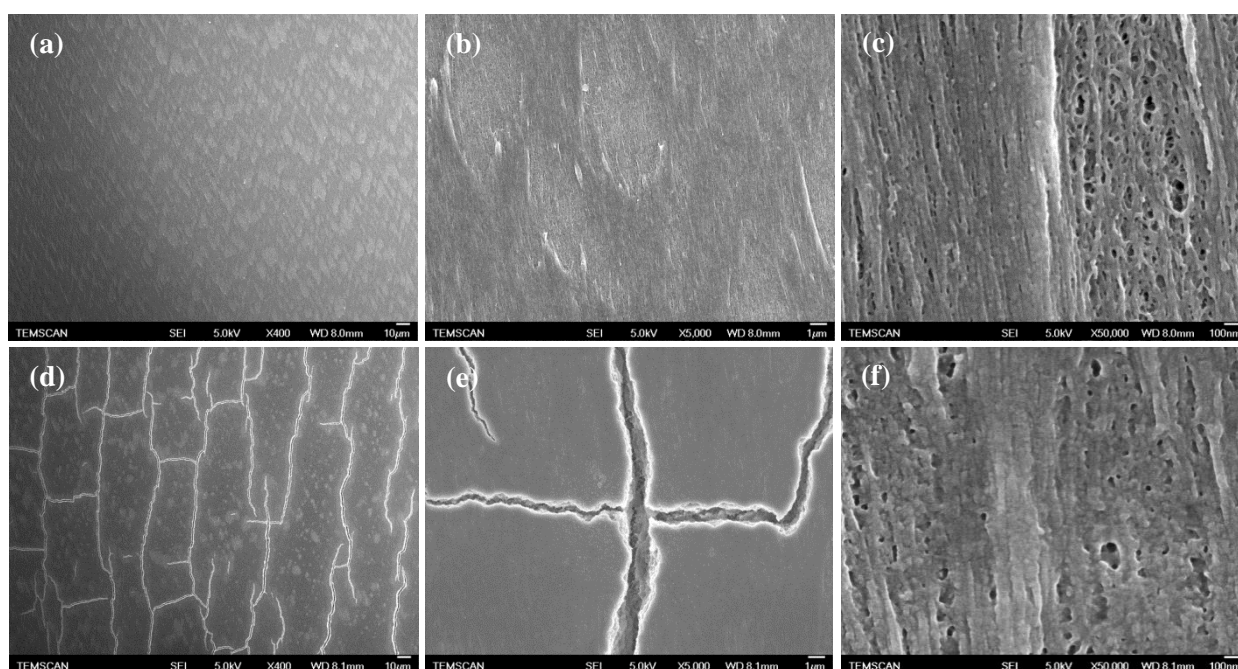


Figure V.15 – Exemples d'images SEM de la peau interne de membranes immergées dans $NaOCl$ (pH 8), durant 672 h à une concentration de 350 ppm (a, b et c) et durant 24 h à une concentration de 10 000 ppm (d, e et f)

III.4 Relations microstructure / propriétés macroscopiques, toutes conditions de trempage confondues

Comme nous l'avons présenté au chapitre III, paragraphe V (figures III.25 et III.27), dans le cas de trempages statiques à une concentration de 350 ppm et des valeurs de pH de 6, 8 et 11, il est possible d'établir une relation entre les propriétés macroscopiques des fibres (perméabilité à l'eau pure et allongement à la rupture) et l'évolution de la structure chimique de celle-ci (intensité de la bande IR 1 674 cm^{-1}).

Comme le présentent les figures V.16 et V.17, nous pouvons superposer les résultats obtenus dans ce chapitre (à pH 8, en trempage sous agitation, en filtration et en cycles de filtration / rétro-lavage, aux concentrations 117 ppm, 350 ppm et 1 050 ppm) aux résultats obtenus en trempage statique au chapitre

III (figures III.25 et III.27). Les marqueurs de petite taille représentent, pour rappel, les valeurs obtenues en trempage statique (chapitre III).

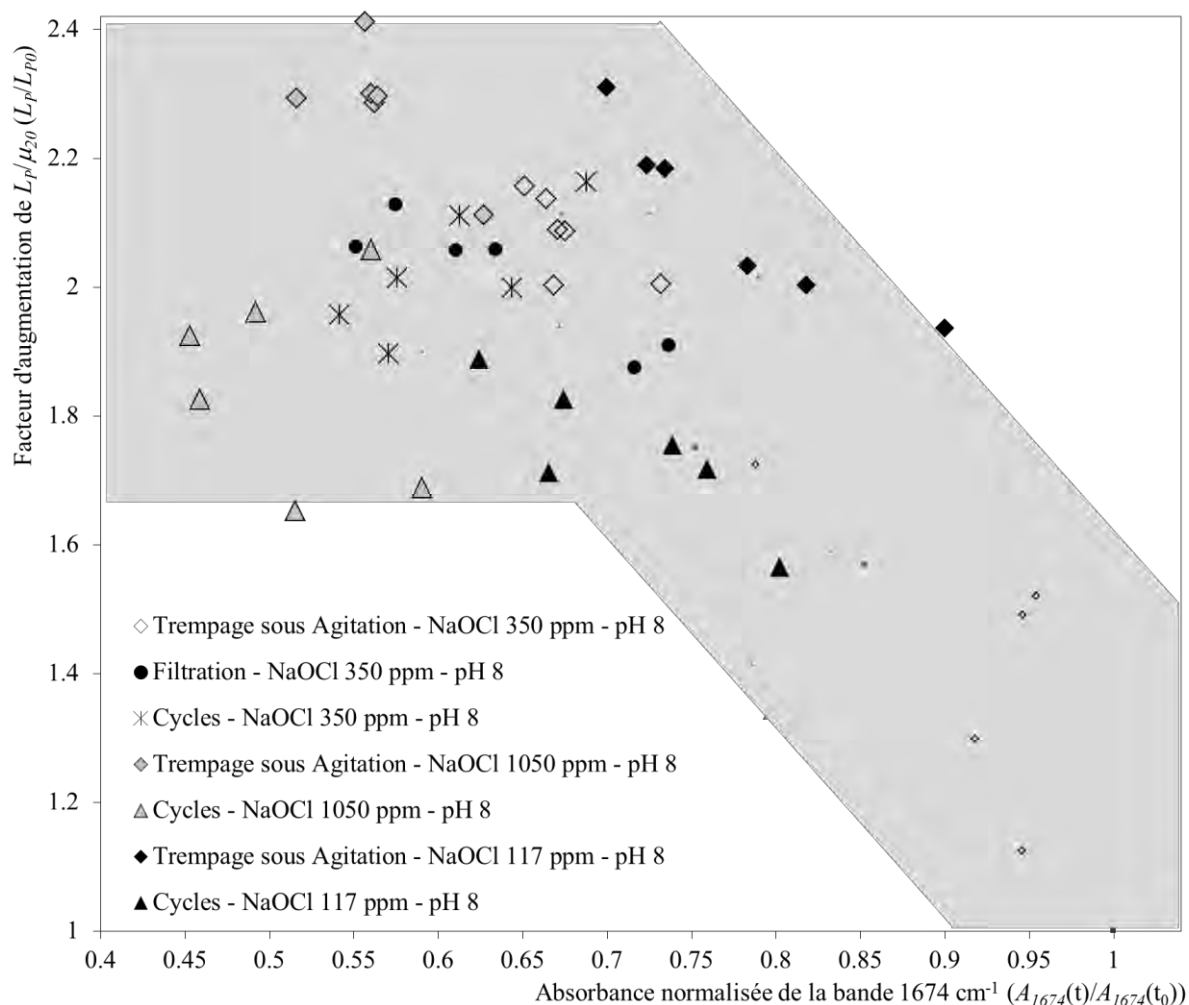


Figure V.16 – Facteur d’augmentation de $\frac{L_p}{\mu_{20}} (L_p(t)/L_p(t_0))$ en fonction de l’absorbance de la bande IR de la PVP (1674 cm^{-1}), normalisée par sa valeur pour la membrane neuve ($A_{1674}(t)/A_{1674}(t_0)$), pour différents modes de contact et différentes [CLT]

Concernant l’augmentation de perméabilité, les tendances observées en trempage statique sont confirmées. Nous obtenons bien, quel que soit le mode de contact et la [CLT], une augmentation de perméabilité pour des diminutions de l’absorbance de la bande IR de la PVP inférieures à environ 25 % (absorbance normalisée comprise entre 1 et 0.75), suivie d’une stabilisation dans une gamme comprise entre 1.7 et 2.4 fois sa valeur initiale pour des diminutions de la bande IR plus prononcées.

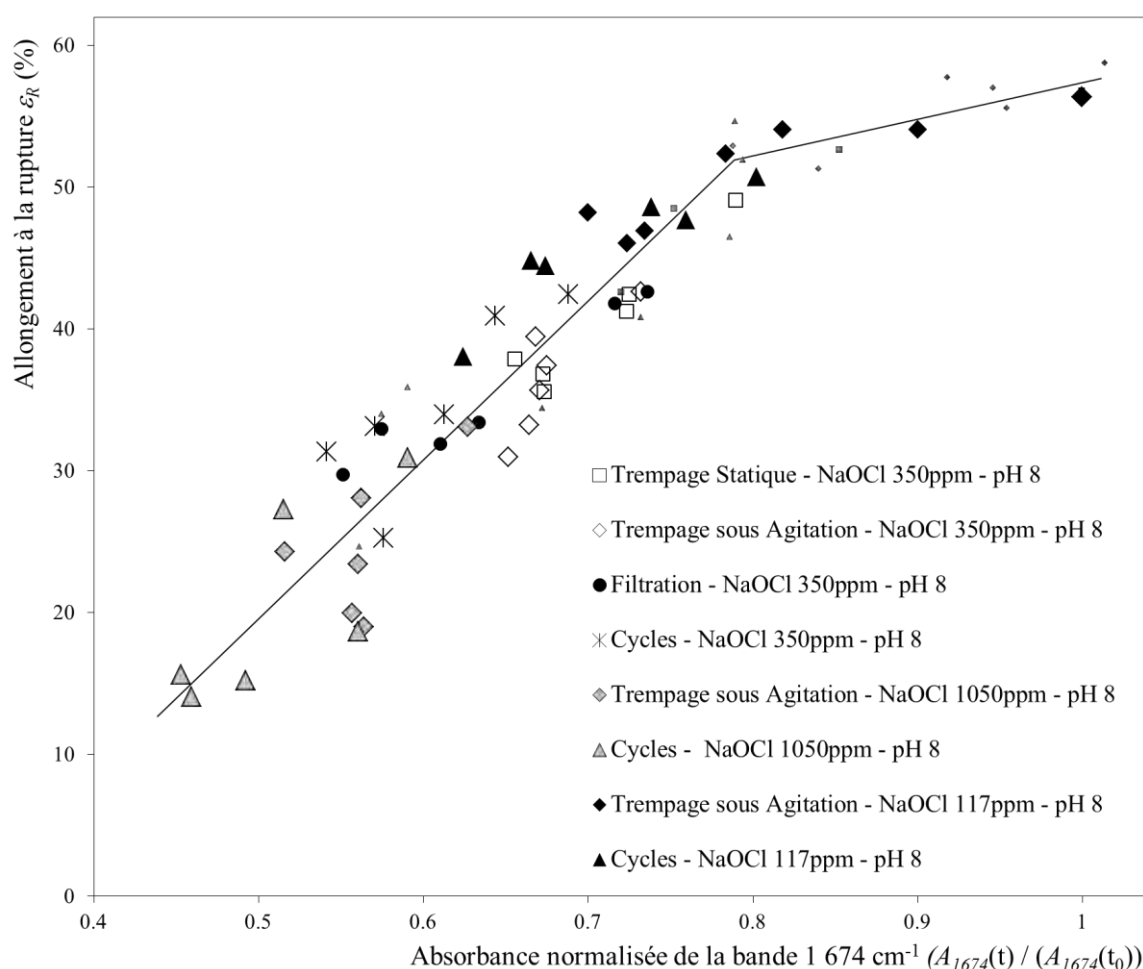


Figure V.17 – Allongement à la rupture ϵ_R en fonction de l'absorbance de la bande IR de la PVP (1674 cm^{-1}), normalisée par sa valeur pour la membrane neuve ($A_{1674}(t)/A_{1674}(t_0)$), pour différents modes de contact et différentes [CLT]

De la même façon, la relation existant entre les évolutions de ϵ_R et de l'absorbance de la bande IR de la PVP est confirmée. Quel que soit le mode de contact et la [CLT], une diminution de la bande IR de la PVP inférieure à 20 % (absorbance normalisée comprise entre 1 et 0.8) n'engendre pas de modification significative de la résistance mécanique de la membrane. Des diminutions de la bande IR supérieures à 20 % provoquent une importante perte de ductilité de la membrane. La corrélation entre la diminution de ϵ_R de la membrane et le degré d'avancement de la dégradation de la couche contenant la PVP est donc validée.

IV Comparaison de la dégradation en laboratoire et du vieillissement sur site

L'analyse de membranes prélevées sur site de production d'eau constitue la vérification ultime afin de nous assurer de la représentativité des dégradations effectuées en laboratoire.

Nous analyserons des fibres creuses extraites de 3 modules HYDRAcap60[®] ayant opéré dans des conditions différentes. Ces modules ont tous trois été retirés des unités de production sur lesquelles ils fonctionnaient du fait d'un nombre trop important de membranes rompues pour pouvoir être réparés. Cependant, aucune membrane rompue n'a été répertoriée dans les faisceaux qui nous ont été fournis.

IV.1 Historique des conditions de fonctionnement

Les trois modules, que nous nommerons A_1 , A_2 et B , fonctionnaient sur des unités de production d'eau potable, filtrant de l'eau karstique dont la composition exacte est inconnue. La table V.3 regroupe les paramètres de fonctionnement de ces modules, et en particulier les conditions de lavage que nous avons pu collecter.

Table V.3 – Paramètres de lavages fournis par Véolia Environnement

	A_1	A_2	B
Durée d'opération	2001 à 2009 ~ 8 ans	2001 à 2009 ~ 8 ans	2006 à 2010 8 h / jour ~ 16 mois
Rétro-lavages	Toutes les heures	Toutes les heures	3 min toutes les 6 h $NaOCl$ 10 ppm
Lavages chimiques	Toutes les 6 h H_2O_2 10-20 ppm	Toutes les 6 h H_2O_2 10-20 ppm	12 min toutes les 6 h $NaOH$ / HCl
Lavages chimiques curatifs	24 h tous les 6 mois $NaOH$ / HCl	24 h tous les 6 mois $NaOH$ / HCl	2 h tous les ans $NaOH$ pH 12

Les modules A_1 et A_2 , qui proviennent de la même unité de production, ont été soumis aux mêmes procédures de lavage, pour la même durée de fonctionnement. Ils devraient donc, en toute logique, présenter des niveaux de dégradation similaires. Le module B , fonctionnant sur une usine différente, n'a pas subi les mêmes procédures. La différence majeure entre les 3 modules A_1 , A_2 et B , est l'utilisation d'hypochlorite en faible concentration lors des rétro-lavages pour B , alors que H_2O_2 est le seul oxydant auquel aient été exposés A_1 et A_2 (lors des lavages chimiques).

Il est important de noter que nous ne disposons d'aucune information concernant les valeurs de pH lors de l'utilisation des solutions oxydantes. D'autre part, les périodicités, les durées et les concentrations rapportées sont données à titre informatif et peuvent potentiellement avoir été ajustées en fonction du niveau de colmatage des modules.

IV.2 Autopsie des membranes et comparaison avec les vieillissements en laboratoire

De façon similaire à l'analyse des fibres creuses dégradées artificiellement en laboratoire, l'autopsie des différents échantillons de membranes prélevés sur site repose sur la caractérisation de leurs propriétés macroscopiques (morphologie, résistance mécanique, propriétés de transfert) et moléculaires.

IV.2.1 Structure et morphologie

Des images SEM de la section cryo-fracturée et de la peau interne des membranes A_1 , A_2 et B sont réalisées (figure V.18).

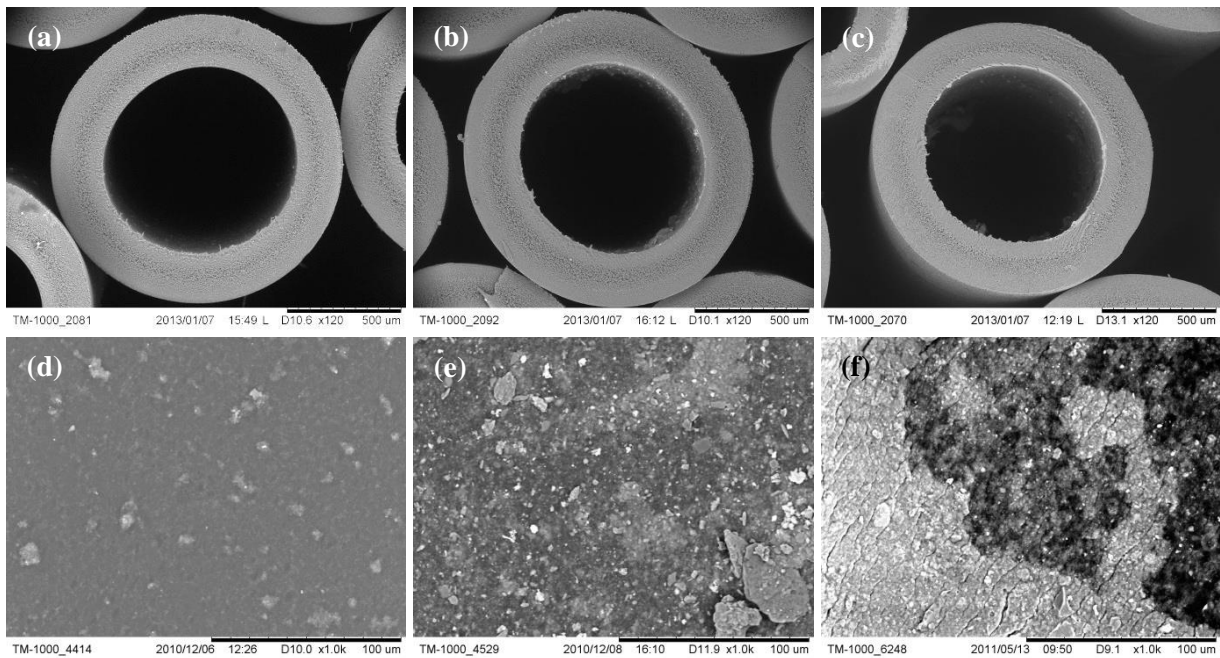


Figure V.18 – Exemples d'images SEM des sections cryo-fracturées et peaux internes des membranes A_1 (a et d), A_2 (b et e) et B (c et f)

La comparaison visuelle des surfaces internes des échantillons permet d'observer des niveaux de colmatage différents pour les trois types de membranes. En effet, les membranes A_1 (figure V.18-d) présentent une accumulation de matière en surface nettement moins importante que les membranes A_2 (figure V.18-e) et B (figure V.18-f).

L'étude statistique réalisée sur les sections cryo-fracturées de 12 échantillons pour chaque type de membrane permet d'obtenir les dimensions suivantes :

- $A_1 : D_{int} = 825.4 \pm 15.2 \text{ } \mu\text{m}$, $D_{ext} = 1\,270.3 \pm 23.3 \text{ } \mu\text{m}$
- $A_2 : D_{int} = 818.2 \pm 24.2 \text{ } \mu\text{m}$, $D_{ext} = 1\,271.0 \pm 18.0 \text{ } \mu\text{m}$
- $B : D_{int} = 782.2 \pm 27.9 \text{ } \mu\text{m}$, $D_{ext} = 1\,232.9 \pm 23.6 \text{ } \mu\text{m}$

En comparaison aux dimensions mesurées sur des fibres creuses neuves ($D_{int} = 772.8 \pm 15.3 \text{ } \mu\text{m}$ et $D_{ext} = 1\,320.4 \pm 32.1 \text{ } \mu\text{m}$), les membranes prélevées sur site présentent une épaisseur plus faible, avec des D_{int} plus importants et des D_{ext} plus faibles.

Aucune des dégradations réalisées en laboratoire n'engendre de diminution de l'épaisseur des membranes. L'épaisseur inférieure mesurée sur les membranes prélevées sur site pourrait donc être attribuable à un phénomène de vieillissement que nous n'avons pas pu mettre en évidence, mais il est également envisageable que les membranes ne possèdent pas les mêmes dimensions initiales. En effet, les membranes A_1 et A_2 ont été produites en 2001, les membranes B en 2006 et les membranes sur lesquelles les dégradations en laboratoire sont réalisées datent de 2010. Le procédé de fabrication a pu potentiellement évolué au cours de cette période.

IV.2.2 Perméabilité à l'eau pure

La mesure de la perméabilité des membranes, réalisée après une étape de rétro-lavage sur 3 modules différents pour chaque type de membrane, donne les valeurs suivantes:

- $A_1 : \frac{L_P}{\mu_{20}} = 558 \pm 75 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$
- $A_2 : \frac{L_P}{\mu_{20}} = 184 \pm 22 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$
- $B : \frac{L_P}{\mu_{20}} = 276 \pm 23 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$

Etant donné l'état de colmatage des membranes, les valeurs de perméabilité ne sont pas réellement exploitables. Nous pouvons tout de même relever que toutes les perméabilités mesurées sont inférieures à la perméabilité des membranes neuves ($\frac{L_P}{\mu_{20}} = 668 \pm 97 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$) et qu'elles sont en bon accord avec les niveaux de colmatage observés (figure V.18-d, e et f).

Etant donné le niveau de colmatage élevé, induisant une diminution de la perméabilité, nous n'avons pas mesuré les propriétés de rétentions des membranes prélevées sur site.

IV.2.3 Propriétés mécaniques

Nous évaluons ici la résistance mécanique des membranes prélevées sur site, premièrement par essais de traction uniaxiale, puis par analyse de pressions d'éclatement.

IV.2.3.1 Essais de traction uniaxiale

La figure V.19 présente les différents paramètres obtenus par essais de traction.

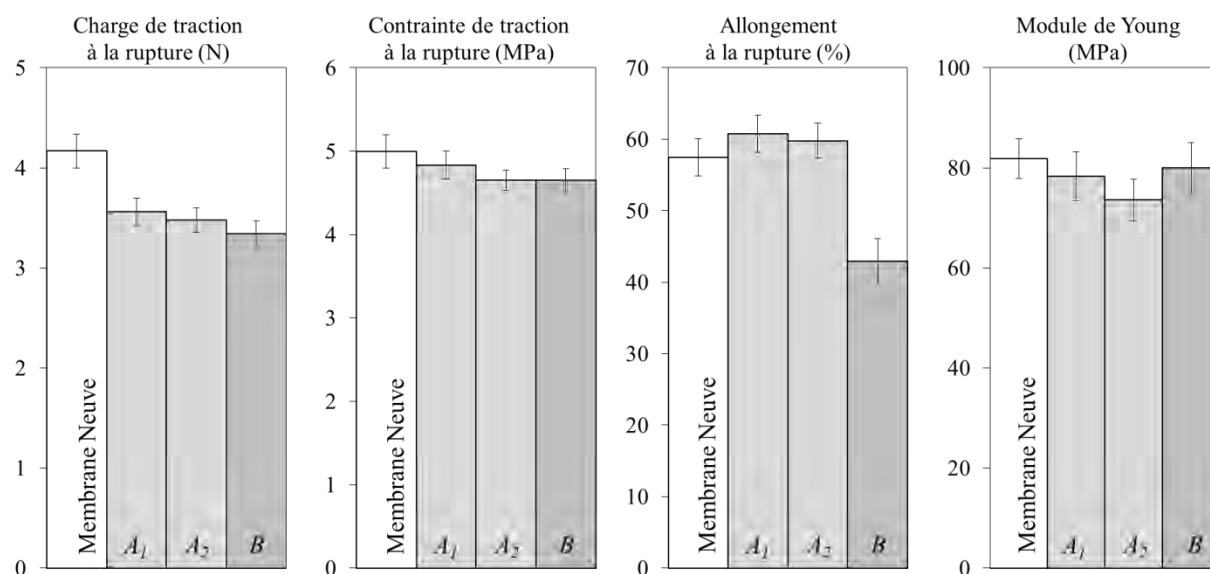


Figure V.19 – Propriétés mécaniques des membranes A_1 , A_2 et B

En premier lieu, on observe, pour toutes les membranes prélevées sur site, une diminution de la charge de traction à la rupture. Une force moins importante est donc nécessaire pour obtenir la rupture de la membrane. Cependant, la contrainte de traction à la rupture, qui prend en compte la surface de la section de l'échantillon soumis à l'essai de traction, ne présente pas une diminution aussi importante. Ceci prouve que la diminution de la charge à la rupture est majoritairement imputable aux différences de sections relevées au paragraphe IV.2.1. Les propriétés mécaniques des polymères constitutifs des membranes A_1 et A_2 (contrainte et allongement à la rupture et module de Young) sont très similaires à celles des matériaux membranaires dans leur état initial. Les membranes B présentent, quant à elles, une importante diminution de l'allongement à la rupture ($\epsilon_R = 42.9 \pm 3.2 \%$).

Les propriétés mécaniques longitudinales des matériaux constitutifs des membranes en contact avec H_2O_2 (A_1 et A_2) ne présentent donc pas d'évolution significative, alors que la membrane ayant été en contact régulier avec des solutions de $NaOCl$ (B) présente une perte de ductilité. Ceci confirme donc les conclusions des dégradations réalisées en laboratoire (chapitre III, paragraphe II.2 et III.1.1).

IV.2.3.2 Pressions d'éclatement

Etant donné que la structure des fibres creuses est anisotrope, et afin de caractériser de façon détaillée l'évolution des propriétés mécaniques des membranes, nous avons également réalisé des tests de pression d'éclatement. A titre de comparaison, la figure V.20 présente les résultats obtenus pour des fibres neuves et soumises à des cycles de filtration / rétro-lavage d'hypochlorite en laboratoire.

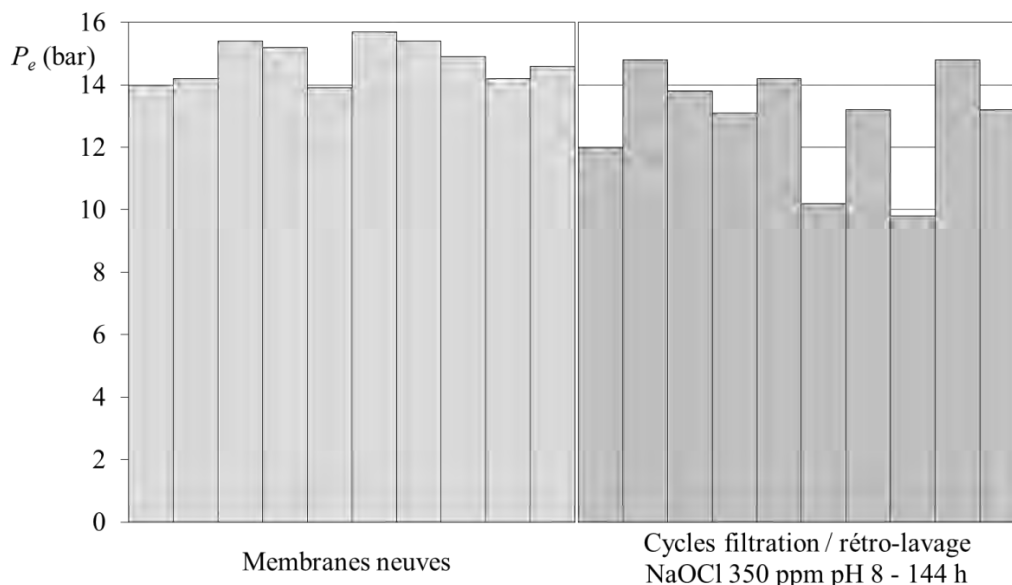


Figure V.20 – Pressions d'éclatement de membranes neuves et soumises à des cycles de filtration / rétro-lavage d'une solution de $NaOCl$ ($[CLT] = 350 \pm 25$ ppm – pH 8) durant 144 h

Les pressions d'éclatement moyennes (déterminées à partir des valeurs présentées en figure V.20) ont pour valeurs 14.8 ± 0.7 bar pour les membranes neuves et 12.9 ± 1.8 bar pour les membranes vieilles. La diminution de cette valeur démontre bien la perte de ductilité des membranes lors du vieillissement en laboratoire alors que l'augmentation importante de la déviation de la mesure reflète l'hétérogénéité du phénomène, conduisant à l'apparition de défauts structuraux ponctuels. A partir de cette valeur de pression d'éclatement moyenne et en sachant que les diamètres interne et externe des membranes n'ont pas évolué (vérifié par SEM), nous pouvons calculer, de façon analogue au calcul réalisé pour les membranes neuves au chapitre III, paragraphe I.3.2, une contrainte équivalente de Von Mises à la rupture pour les membranes vieilles en laboratoire: $\sigma_{eqVM_R} = 3.46$ MPa. La contrainte de Von Mises à la rupture, dont la valeur initiale était de 3.96 MPa, a ainsi diminué d'environ 12.6 % après vieillissement en laboratoire.

Dans le cas des membranes prélevées sur site de production, les mesures de pressions d'éclatement moyennées sur un minimum de 10 modules différents, donnent les valeurs suivantes:

- A_I: $P_e = 12.7 \pm 0.5$ bar
- B: $P_e = 13.6 \pm 0.8$ bar

A partir de ces valeurs de pression d'éclatement moyennes et en connaissant les diamètres internes et externes des membranes (paragraphe IV.2.1), nous pouvons calculer, de façon analogue au calcul réalisé au chapitre III, paragraphe I.3.2, les contraintes équivalentes de Von Mises à la rupture:

- A_I: $\sigma_{eqVM_R} = 3.92$ MPa
- B: $\sigma_{eqVM_R} = 3.66$ MPa

La contrainte de Von Mises à la rupture est donc stable pour les membranes A_1 (valeur initiale de 3.96 MPa) alors qu'elle diminue d'environ 8 % pour les membranes B . De la même façon que pour les résultats obtenus par test de traction uniaxiale, les matériaux constitutifs de la membrane ayant été en contact régulier avec des solutions de $NaOCl$ (module B) révèlent une altération de leurs propriétés mécaniques alors que les polymères de la membrane en contact avec H_2O_2 (module A_1) ne sont pas affectés.

Il est important de remarquer ici que les fibres creuses prélevées sur site, et en particulier pour les membranes A_1 et A_2 , présentent des performances mécaniques proches de celles d'une membrane neuve. Etant donné que les modules ont été mis au rebut du fait d'un nombre important de fibres cassées, deux hypothèses peuvent être formulées :

- Une modification « mineure » des propriétés mécaniques des fibres creuses peut entraîner leur rupture lors de l'opération du module sur site de production,
- La dégradation des membranes n'est pas homogène et des états avancés de dégradation pourraient apparaître dans des zones proches de l'emportage, soumises à une concentration de contrainte et plus facilement sujettes à des phénomènes d'érosion provoqués par des particules présentes dans l'eau brute.

IV.2.4 Structure chimique

Après ouverture et rinçage des membranes à l'eau ultra-pure, des spectres ATR-IR de la surface interne des différentes membranes sont réalisés. La membrane A_2 apparaît être trop colmatée pour obtenir des spectres exploitables.

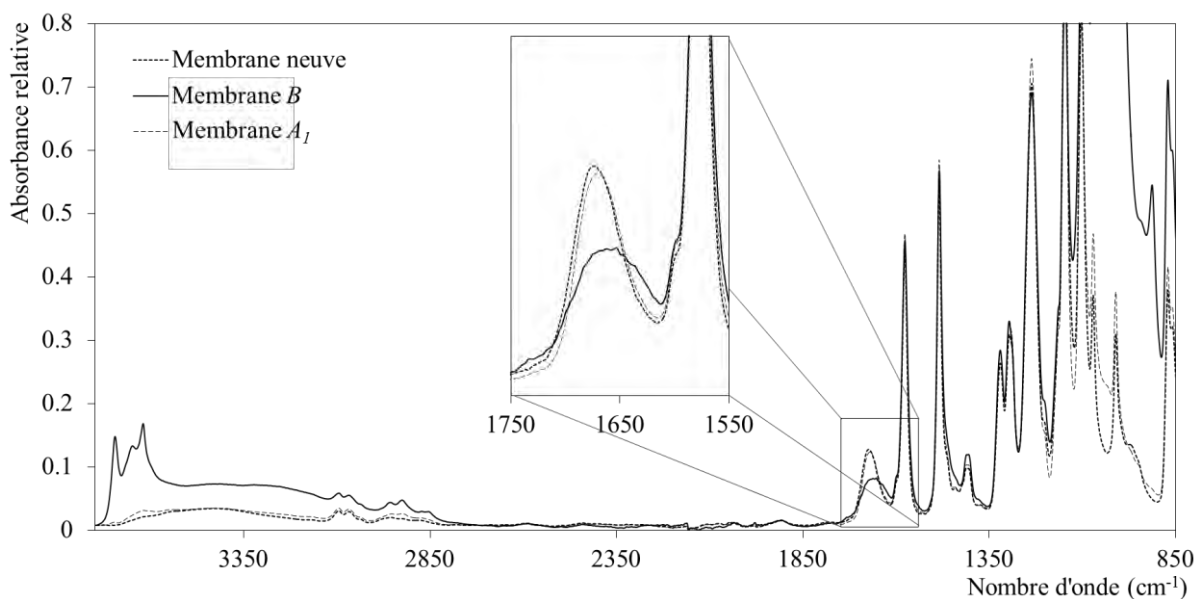


Figure V.21 – Exemples de spectre ATR-IR des membranes extraites des modules A_1 et B

Comme le montre la figure V.21, les spectres des membranes A_I et B ne présentent pas de bandes supplémentaires imputables au colmatage dans la gamme de nombres d'onde $1850 - 1100 \text{ cm}^{-1}$, ce qui en autorise l'exploitation. Pour les membranes A_I et B , il est ainsi possible de normaliser les spectres et d'évaluer l'intensité de la bande IR 1674 cm^{-1} , représentative de la bande amide de la PVP, par rapport à l'intensité de cette même bande pour une membrane neuve :

$$\begin{aligned} - A_I: \frac{A_{1674}(H001071)}{A_{1674}(t_0)} &= 1.02 \pm 0.04 \\ - B: \frac{A_{1674}(H006000)}{A_{1674}(t_0)} &= 0.72 \pm 0.03 \end{aligned}$$

Nous pouvons également remarquer, dans le cas de la membrane B , la présence d'une bande de très faible intensité à 1770 cm^{-1} et d'un épaulement à 1700 cm^{-1} , que nous avons observé et identifié lors de dégradations en laboratoire comme étant un succinimide (produit de dégradation de la PVP, cf. chapitre III, paragraphe III.1.4.1)

Nous retrouvons donc ici les évolutions chimiques identifiées au chapitre III, avec une dégradation / un départ de la PVP, induisant une diminution de la bande IR 1674 cm^{-1} , uniquement observables dans le cas d'un contact avec une solution d'hypochlorite (module B).

IV.2.5 Relation microstructure / propriétés mécaniques

Comme le présente la figure V.22, nous pouvons reporter les valeurs d'allongement à la rupture et d'absorbance de la bande IR 1674 cm^{-1} obtenues pour les membranes extraites des modules A_I et B (paragraphe IV.2.3.1 et IV.2.4) sur la courbe reliant ces deux grandeurs dans le cas des dégradations effectuées en laboratoire (chapitre III, paragraphe V.2 et chapitre V, paragraphe III.3).

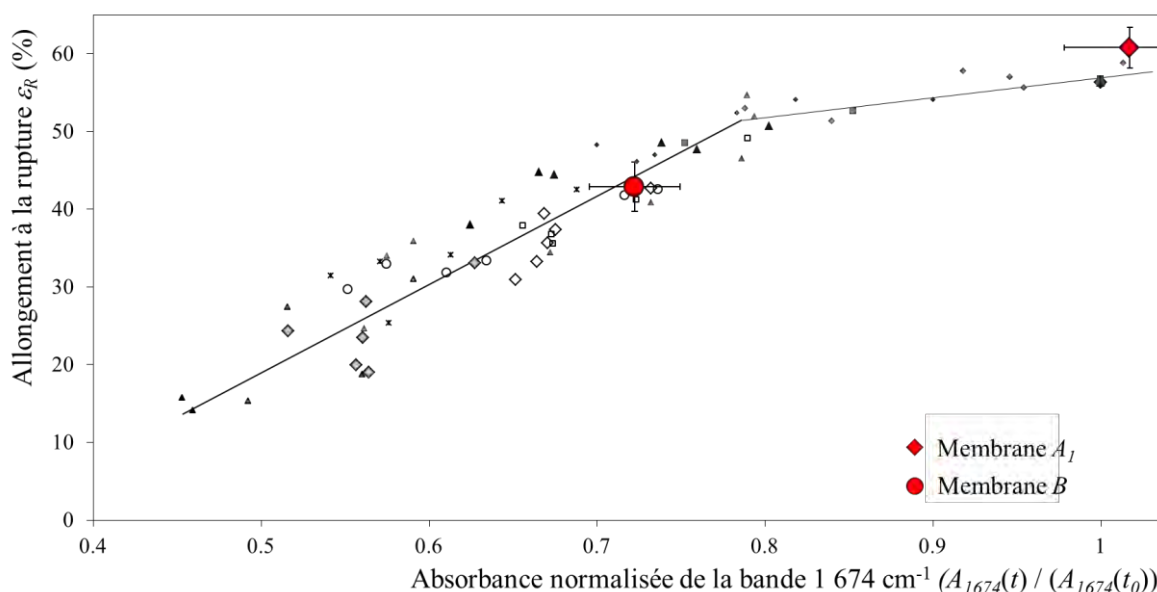


Figure V.22 – Allongement à la rupture ε_R en fonction de l'absorbance de la bande IR de la PVP (1674 cm^{-1}), normalisée par sa valeur pour la membrane neuve ($A_{1674}(t)/A_{1674}(t_0)$), pour les membranes extraites des modules A_I et B

La relation reliant la résistance mécanique de la membrane et le degré d'avancement de la dégradation de la PVP démontrée dans le cadre des vieillissements en laboratoire est également respectée pour des membranes ayant subi un vieillissement en conditions d'opération réelles, sur site de production.

En résumé, les mêmes tendances sont observées, tant d'un point de vue macroscopique que moléculaire, pour les membranes dégradées artificiellement en laboratoire et les membranes ayant été en contact avec $NaOCl$ sur site. Cependant, il est à noter que, si nous nous fions à l'historique des conditions de fonctionnement (*cf.* paragraphe IV.1, table V.3), les membranes *B* n'ont été soumises qu'à une faible [CLT], pour un temps cumulé relativement court (10 ppm durant environ 100 h). La prédiction de la dégradation que nous pourrions donner à partir de la correspondance en termes de dose ou de dose modifiée ($d_{NaOCl} \sim 1\,000\text{ ppm h}$ et $d'_{NaOCl} \sim 275\text{ ppm h}^{0.72}$) avec un vieillissement en laboratoire serait donc sous-estimée. Intuitivement, nous attendrions plutôt la tendance inverse si l'on considère qu'une partie des espèces oxydantes contenue dans la solution d'hypochlorite réagit avec les molécules colmatées sur la membrane lors des nettoyages sur site de production d'eau. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette observation, et en particulier :

- des facteurs extérieurs non pris en compte (interactions membrane / fluide traité, coups de bélier, etc),
- des conditions d'exploitation mal connues (dépendantes du procédé et variables en fonction de la qualité de l'eau traitée)

V Conclusions

Ce chapitre propose une étude de l'influence des paramètres de contact lors de la dégradation des membranes PES / PVP immergées dans des solutions d'hypochlorite de sodium. La validité du concept de dose et la représentativité des dégradations réalisées en laboratoire par rapport au vieillissement sur site de production d'eau potable y sont également discutées.

Il est démontré, dans un premier temps, qu'il existe une synergie entre l'effet de l'hypochlorite de sodium et l'application d'une contrainte de traction longitudinale de 2.6 MPa sur la dégradation des membranes. L'application d'une telle contrainte conduit à une amplification / accélération de la dégradation induite par l'immersion statique de fibres creuses dans une solution d'hypochlorite à pH 8.

Une étude comparative de l'évolution des marqueurs moléculaire et macroscopique de dégradation lors du vieillissement chimique de membranes soumises à des différentiels de pression montre que l'action de l'hypochlorite est prépondérante. L'application d'une pression transmembranaire de 1.0 bar en filtration tangentielle ou de $PTM_f = 1.0\text{ bar}$ et $PTM_{rl} = 1.1\text{ bar}$ en cycles filtration / rétro-lavage conduit à une faible modification de l'avancement de la dégradation chimique provoquée par l'hypochlorite, visible uniquement pour un état de dégradation avancé. La faible influence des différentiels de pression est certainement à relier à leur amplitude, qui est plus de 10 fois inférieure aux

pressions d'éclatement enregistrées. Il est très probable que l'application de pressions plus élevées amplifie leur impact, mais d'un point de vue applicatif, le choix de telles pressions ne serait pas pertinent étant donné que la limite d'utilisation de ces membranes est fixée à 1.4 bar par le fabricant.

L'influence de la concentration en chlore libre total ([CLT]) sur l'avancement de la dégradation est évaluée dans une gamme allant de 117 ppm à 10 000 ppm. Il est démontré que les dégradations provoquées par des immersions prolongées à des [CLT] différentes ne peuvent pas être directement reliées à la dose d'hypochlorite ($d_{NaOCl} = [CLT]t$) à laquelle les membranes sont exposées. En effet, il existe un effet prépondérant de la concentration par rapport au temps. Dans les gammes de concentration et de temps que nous avons étudiées, les évolutions des marqueurs moléculaire et macroscopique peuvent ainsi être reliées de façon satisfaisante à une dose modifiée $d'_{NaOCl} = [CLT]t^n$, pour laquelle la valeur de n est comprise entre 0.56 et 0.88.

Enfin, l'autopsie de membranes prélevées sur des modules ayant opéré sur sites de production d'eau potable révèle, dans le cas de l'utilisation d'hypochlorite de sodium pour les procédures de lavage, des évolutions des marqueurs moléculaire et macroscopique de dégradation similaires à celles provoquées par les vieillissements en laboratoire.

A ce stade, il est encore difficile d'établir une correspondance quantitative, par le biais d'une dose d'hypochlorite (modifiée ou non), entre dégradation en laboratoire et vieillissement sur site de production d'eau potable. Intuitivement, nous pourrions penser qu'en absence de colmatage (vieillissement en laboratoire), la dégradation des matériaux membranaires serait plus importante. En effet, en conditions réelles, une partie des espèces oxydantes devraient être consommée par réaction avec la matière organique présente sur la membrane. Sur les modules prélevés sur site auxquels nous avons eu accès, cette compétition ne semble pas être le seul facteur influençant la cinétique de vieillissement. De façon plus générale, le développement de protocoles de vieillissement en laboratoire semble donc devoir prendre en compte des facteurs autres que ceux en relation avec l'action de l'agent oxydant et de l'application de pressions hydrodynamiques sur les matériaux membranaires, tels que l'érosion au niveau des empotages (due à la présence de particules abrasives dans le fluide) ou les coups de bélier lors de l'inversion du sens de filtration et de l'ouverture-fermeture des vannes (phénomène bien identifié par les exploitants).

Liste des références bibliographiques

(*Abdullah et al. 2013*) S.Z. Abdullah, P.R. Bérudé, Assessing the Effects of Sodium Hypochlorite Exposure on the Characteristics of PVDF Based Membranes, Water Research (2013), in press

(*Arkhangelsky et al.¹ 2007*) E. Arkhangelsky, D. Kuzmenko, N.V. Gitis, M. Vinogradov, S. Kuiry, V. Gitis, Hypochlorite Cleaning Causes Degradation of Polymer Membranes, Tribol. Lett. 28 (2007) 109-116

(*Arkhangelsky et al.² 2007*) E. Arkhangelsky, D. Kuzmenko, V. Gitis, Impact of Chemical Cleaning on Properties and Functioning of Polyethersulfone Membranes, J. of Memb. Sci. 305 (2007) 176-184

(*Yadav et al. 2009*) K. Yadav, K. Morison, M.P. Staiger, Effects of Hypochlorite Treatment on the Surface Morphology and Mechanical Properties of PES UF Membranes, Polym. Degrad. and Stab. 94 (2009) 1955-1961

(*Yadav et al. 2010*) K. Yadav, K.R. Morison, Effects of Hypochlorite Exposure on Flux through PES UF Membranes, Food and Bioprod. Process. 88 (2010) 419-424

Conclusion générale

Cette étude de la dégradation de membranes d'ultrafiltration en PES / PVP, motivée par le constat industriel de l'endommagement des membranes au cours de leur utilisation, met en évidence, en accord avec la bibliographie, une sensibilité importante de leurs propriétés structurales et de leurs propriétés de transfert au contact avec l'hypochlorite de sodium. En comparaison à d'autres agents chimiques que nous pouvons retrouver dans les procédures de lavages de membranes d'ultrafiltration (hydroxyde de sodium, acide chlorhydrique, acide sulfurique, peroxyde d'hydrogène), l'hypochlorite de sodium est identifié comme étant le seul oxydant affectant de façon significative les propriétés macroscopiques de la membrane. Comme cela a déjà été très largement abordé dans la bibliographie, il est confirmé que l'immersion de membranes dans une solution d'hypochlorite a pour conséquences directes une augmentation de la perméabilité à l'eau ultra-pure et une importante perte de ductilité.

Le pH de la solution d'hypochlorite joue un rôle primordial au regard de l'amplitude de ces modifications. Nous démontrons que les valeurs de pH comprises entre 7 et 8 engendrent les évolutions les plus significatives et / ou rapides. Dans cette gamme de pH, l'augmentation de la perméabilité est plus rapide et l'allongement à la rupture diminue de façon plus marquée. Nous relevons également que, pour des temps de contact prolongés, la perméabilité se stabilise à la même valeur (de l'ordre de 2 fois sa valeur initiale) quel que soit le pH de la solution, alors que l'allongement à la rupture est d'autant plus affecté que l'on se rapproche des pH 7 et 8.

Ces observations peuvent être directement reliées à une modification de la structure moléculaire d'un additif contenu dans la formulation de la membrane et principalement localisé à sa surface : la PVP. Nous mettons en évidence 2 mécanismes d'oxydation différents de la PVP, l'un conduisant à la formation d'un succinimide et d'un amide secondaire par ouverture de cycle et le second provoquant une coupure en β de la chaîne carbonée de la PVP. Il est démontré que ces produits de dégradation, probablement du fait de leur solubilité plus élevée que la PVP, sont partiellement éliminés de la membrane. En parallèle, nous montrons que la PES n'est que très faiblement affectée par une exposition prolongée à l'hypochlorite. La seule évolution chimique clairement détectée au niveau de ce polymère est la formation d'un phénol ortho-substitué. Nous pouvons ajouter que l'oxydation de la PES nécessite la présence de PVP et est donc probablement induite par un intermédiaire réactionnel formé lors de la dégradation de la PVP (*Prulho 2013*). Il est également démontré que la réaction suggérée par différents auteurs, induisant des ruptures de chaînes au niveau du groupement sulfone de la PES, n'est que très limitée et ne peut être responsable des évolutions macroscopiques observées.

Il nous a été possible de corréliser les évolutions macroscopiques de la membrane à la dégradation de la PVP. Plus précisément, à partir d'un certain seuil de dégradation (oxydation / perte en PVP supérieure à 20 % de la teneur initiale) nous mettons en évidence une relation linéaire entre la perte de ductilité de la membrane et le degré d'avancement de la dégradation de la PVP. Bien que la PVP ne représente qu'une proportion inférieure à 3 % du matériau membranaire, sa dégradation induit directement la

perte de tenue mécanique des membranes. Nous proposons un scénario d'endommagement pour lequel la dégradation et le départ de la PVP engendrent l'apparition de défauts structuraux, favorisant l'initiation et la propagation de fissures depuis les 30 μm où la PVP est majoritairement présente, vers le cœur de la structure membranaire.

Nous avons également étudié l'influence des paramètres de contact sur l'avancement de la dégradation des membranes exposées à NaOCl . La comparaison entre des contacts avec NaOCl en immersion statique, en immersion sous agitation, en filtration ($\text{PTM}_f = 1.0$ bar) ou en cycles filtration / rétro-lavage ($\text{PTM}_f = 1.0$ bar et $\text{PTM}_r = 1.1$ bar) démontre que les paramètres de contact présentent très peu d'influence sur l'avancement de la dégradation.

Les résultats de l'analyse de membranes issues de modules ayant opéré durant plusieurs années sur site de production d'eau potable concordent avec les observations faites sur les membranes dégradées en laboratoire. Nous démontrons notamment que la relation reliant l'allongement à la rupture et le degré d'avancement de la dégradation de la PVP déterminée sur les membranes dégradées en laboratoire est respectée pour des membranes exploitées sur site de production d'eau.

Il est donc établi que des dégradations en laboratoire par simple immersion statique dans NaOCl permettent de révéler des évolutions similaires à celles observées en conditions réelles, cependant, l'accent est mis sur l'invalidité du concept de dose ($d_{\text{NaOCl}} = [\text{CLT}] t$) pour quantifier l'avancement de la dégradation. En effet, nous démontrons que, dans la gamme de $[\text{CLT}]$ que nous avons étudié (entre 117 ppm et 10 000 ppm), il existe un effet prépondérant de la concentration par rapport au temps. Ceci se traduit par une dépendance de l'avancement de la dégradation à un facteur de dose modifiée $d'_{\text{NaOCl}} = [\text{CLT}] t^n$, avec une valeur de n inférieure à 1.

Nous montrons également que, lors des vieillissements en laboratoire, des modifications importantes des propriétés de transfert des membranes sont engendrées par la dégradation et le départ de la PVP. Le retrait de la PVP, concentrée de façon non-uniforme au niveau de la peau active, conduit simultanément à l'élargissement des pores existants et à l'apparition de défauts, qui donnent lieu à une augmentation de la perméabilité et à une altération de la sélectivité. D'autre part, les membranes dégradées présentent des affinités plus marquées avec une protéine (la BSA) et des polymères solubles (PEG et Dextrane), ce qui conduit à un degré de colmatage accru lors de la filtration de ces molécules et, dans le cas de membranes colmatées par la BSA, à une efficacité des lavages chimiques amoindrie. Cette modification des interactions molécules / membrane peuvent être expliquées par la formation de groupements polaires lors de la dégradation de la PES et de la PVP.

Certains fabricants et fournisseurs préconisent des prétraitements à l'hypochlorite avant première utilisation dans le but de 'révéler' la perméabilité de leurs membranes. Cette étude montre que ce type de prétraitements a effectivement un effet bénéfique sur la perméabilité initiale de membranes en PES

/ PVP, mais la sélectivité en est immédiatement affectée. Pour exemple, des traitements conduisant à des augmentations de perméabilité de 12 % et 36 % entraînent respectivement des augmentations du seuil de coupure d'environ 40 % et 94 %. De plus, les membranes exposées à *NaOCl* ayant une propension au colmatage plus importante que les membranes dans leur état initial, ce gain de perméabilité est éphémère. Il conviendra donc d'être très prudent avec ces prétraitements qui semblent initialement être en faveur d'un gain de productivité, mais peuvent dévoiler des effets néfastes en fonctionnement. D'autre part, étant donné que la gamme de pH comprise entre 7 et 8 est clairement identifiée comme étant la plus préjudiciable pour la membrane, il est également recommandé d'éviter autant que possible cette gamme lors de lavages chimiques.

Ces travaux permettent donc de mettre en évidence que la PVP, utilisée en tant qu'agent porogène et hydrophilisant, est le point faible de la formulation des membranes. Compte tenu des procédures de lavages chimiques auxquelles les membranes sont soumises lors de leur opération sur site de production d'eau potable, la PVP ne semble donc pas être un additif optimal. D'autres polymères, en particulier les polyéthylènes glycols ou certains copolymères à blocs amphiphiles, sont d'ores et déjà identifiés comme des additifs permettant de jouer un rôle similaire à la PVP en supprimant les macrovides et en conférant un caractère hydrophile à la membrane. La stabilité au regard des différents agents chimiques utilisés dans les procédures de lavages en ligne de ces candidats alternatifs reste cependant à être évaluée précisément.

(Prulho 2013) R. Prulho, Analyse Multi-Echelle de la Dégradation de Membranes Polymères d'Ultrafiltration au Contact de l'Hypochlorite de Sodium, Thèse de doctorat de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (2013)

Nomenclature et Abréviations

Nomenclature

Lettres latines

A	Absorbance IR relative	-
a_N, a_H	Constantes de couplage hyperfin	G
\vec{B}_0	Champ magnétique statique	T
C_0	Concentration initiale	g L^{-1}
C_G	Concentration de gel	g L^{-1}
C_M	Concentration à la membrane	g L^{-1}
C_P	Concentration au perméat	g L^{-1}
D	Coefficient de diffusion dans la couche limite	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_{int}, D_{ext}	Diamètres interne et externe d'une fibre	m
d_{NaOCl}	Dose d'hypochlorite	ppm h
d'_{NaOCl}	Dose d'hypochlorite modifiée	ppm h ⁿ
e	Charge de l'électron	C
e_{int}, e_{ext}	Epaisseurs interne et externe de présence de PVP	m
E	Energie magnétique	J
E_0	Energie d'activation	J mol^{-1}
E_Y	Module de Young	Pa
g	Facteur de Landé	-
g_n	Facteur nucléaire	-
h	Concentration en protons	g mol^{-1}
h_p	Constante de Planck	J s
\hbar	Constante de Planck réduite	J s
J	Densité de flux de perméation	m s^{-1}
J_C	Densité de flux convectif	m s^{-1}
J_D	Densité de flux diffusif	m s^{-1}
K_1	Constante d'acidité du couple $HClO / ClO^-$	-
k_{BL}	Coefficient de transfert de matière du soluté dans la couche limite	m s^{-1}
l	Longueur d'un pore cylindrique (épaisseur de la peau sélective)	m
L	Longueur de fibre	m
L_P	Coefficient de perméation	m
m_e	Masse de l'électron	g
m_S	Nombre quantique de spin	-
M_C	Masse molaire critique	g mol^{-1}
M_n	Masse molaire en nombre	g mol^{-1}
M_p	Masse molaire au sommet du pic d'élution	g mol^{-1}
M_w	Masse molaire en poids	g mol^{-1}
$MWCO$	Seuil de coupure (Molecular Weight Cut-Off)	g mol^{-1}
N	Nombre de pores par unité de surface de membrane	m^{-2}
N_A	Nombre d'Avogadro	mol^{-1}
nano- T_g	Température de transition vitreuse locale	K

Q_A	Débit d'alimentation	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
Q_P	Débit de perméation	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
Q_R	Débit de concentrât	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
p	Porosité globale de la peau sélective	-
P_b	Pression d'apparition de la première bulle	Pa
P_e	Pression d'éclatement	Pa
P_E	Pression d'entrée	Pa
P_P	Pression au perméat	Pa
P_S	Pression de sortie	Pa
PTM	Pression transmembranaire	Pa
R	Constante universelle des gaz parfaits	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R_e	Nombre de Reynolds	-
R_{hyd}	Rayon hydrodynamique	m
R_{obs}	Taux de rétention observé	-
R_m	Taux de rétention intrinsèque (membranaire)	-
r	Rayon de pore	m
S	Surface membranaire	m^2
S_e	Moment angulaire intrinsèque de spin d'électron	-
t	Temps	s
T	Température	K
V	Volume de la solution de BSA	L

Lettres grecques

β_e	Magnéton de Bohr	A m^2
β_n	Magnéton nucléaire	A m^2
δ	Epaisseur de la couche limite	m
δr_i	Ecart effectif entre deux classes de pores consécutives	m
ε_R	Allongement à la rupture	%
η	Viscosité intrinsèque d'un fluide	$\text{m}^3 \text{g}^{-1}$
ν	Fréquence de l'onde du champ électromagnétique excitatrice	Hz
ρ	Densité volumique	kg m^{-3}
σ	Ecart-type de la loi normale du logarithme du nombre de pores	-
σ_R	Contrainte de traction à la rupture	Pa
$\sigma_b, \sigma_l, \sigma_r$	Contraintes normales circonférentielle, longitudinale et radiale	Pa
σ_{eqVM_R}	Contrainte équivalente de de Von Mises à la rupture	Pa
σ_{ads}	Masse de BSA adsorbée par unité de surface de membrane	g m^{-2}
σ_{eqVM_R}	Contrainte équivalente de de Von Mises à la rupture	Pa
σ_{ads}	Masse de BSA adsorbée par unité de surface de membrane	g m^{-2}
θ	Angle de contact	Rad
μ_S	Moment magnétique de spin de l'électron	-
μ_T	Viscosité dynamique à la température T	Pa s
ζ	Potentiel zêta	V

Abréviations

AC	Acétate de Cellulose
AFM	Microscopie à Force Atomique
ATR-IR	Spectroscopie Infrarouge en Réflexion Totale Atténuée
BSA	Albumine de Sérum Bovin
CLT	Chlore Libre Total
DMF	N,N-diméthylformamide
DPD	N,N-diéthyl-p-phénylènediamine
EPR	Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique
<i>f</i>	Filtration
MF	Microfiltration
NF	Nanofiltration
OI	Osmose Inverse
PA	Polyamide
PAN	Polyacrylonitrile
PEI	Polyetherimide
PEG / PEO	Glycols / Oxydes de Polyéthylènes
PES	Polyethersulfone
PI	Polyimide
PP	Polypropylène
PPO	Oxyde de polypropylène
PSf	Polysulfone
PTBN	Thenyl-Tert-Butyl-Nitrone
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVC	Polychlorure de Vinyle
PVDF	Polyfluorure de Vinylidène
PVME	Poly(vinyl-methyl-ether)
PVP	Poly(N-vinyl pyrrolidone)
<i>rl</i>	Rétro-lavage
RMN	Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire
SEC	Chromatographie d'Exclusion Stérique
SEM	Microscopie à Balayage Electronique
<i>tBuOH</i>	2-methylpropan-2-ol
TOC	Analyseur de Carbone Organique Total
UF	Ultrafiltration
XPS	Spectroscopie des Photoélectrons X

Annexes

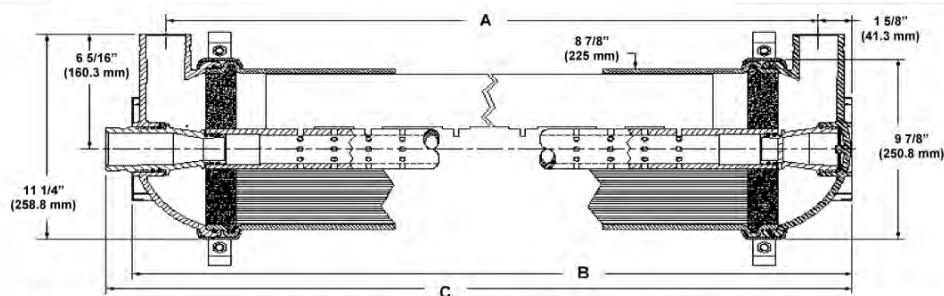
Annexe 1

**Capillary Ultrafiltration Module****HYDRAcap60**

Performance[†]	Filtrate Flow: Filtrate Turbidity: Virus removal Bacteria removal	12.1 – 29.5 gpm (2.7 – 6.7 m ³ /h) ≤ 0.07 NTU ≥ 4 log ≥ 4 log
Type	Configuration: Membrane Polymer: MWCO, nominal Nominal Membrane Area: Fiber Dimensions:	Capillary Ultrafiltration Module Hydrophilic Polyethersulfone 150,000 Daltons 500 ft ² (46 m ²) ID 0.031" (0.8 mm), OD 0.055" (1.4 mm)
Application Data[‡]	Typical Filtrate Flux Range: Maximum Applied Feed Pressure: Maximum Transmembrane Pressure Maximum Backwash Transmembrane Pressure: Instantaneous Chlorine Tolerance: Instantaneous Hydrogen Peroxide Tolerance: Maximum Chlorine Exposure: Maximum Instantaneous Feed Turbidity: Maximum Operating Temperature: pH Operating Range: Cleaning pH Range: Operating Mode:	35 – 85 gfd (59 – 145 l/m ² /h) 73 psig (5 bar) 20 psig (1.4 bar) 20 psig (1.4 bar) 100 ppm 200 ppm 200,000 ppm-hrs 100 NTU 104 °F (40 °C) 4.0 – 10.0 1.5 – 13.0 Inside to Outside Filtration Direct flow or Crossflow

Typical Process Conditions

Backwash Flux:	100 – 150 gfd (170 – 255 l/m ² /h)
Backwash Duration:	30 – 60 seconds
Backwash Frequency:	20 – 60 minutes
Chemical Enhanced Backwash Frequency:	0 – 4 times per day
Chemical Enhanced Backwash Duration:	1 – 30 minutes
Disinfection Chemicals:	NaOCl, H ₂ O ₂ , ClO ₂ or NH ₂ Cl
Cleaning Chemicals:	HCl, H ₂ SO ₄ , NaOH or Citric Acid



A, inches (mm)	B, inches (mm)	C, inches (mm)	Pipe connections	Weight, lbs. (kg) ave.
63 (1600)	66 1/8 (1680)	67 1/4 (1708)	2" Victaulic	97 (44)

Certifications: NSF61, CA-DHS and ETV-NSF Verification

[†] For 15 minutes or less.

[‡] Typical module performance for most feedwaters.

[‡] The limitations shown here are for general use. The values may be more conservative for specific projects to ensure the best performance and longest life of the membrane.

Notice: Weight stated is shipping weight including 1L of a 0.95% solution of sodium bisulfite preservative.

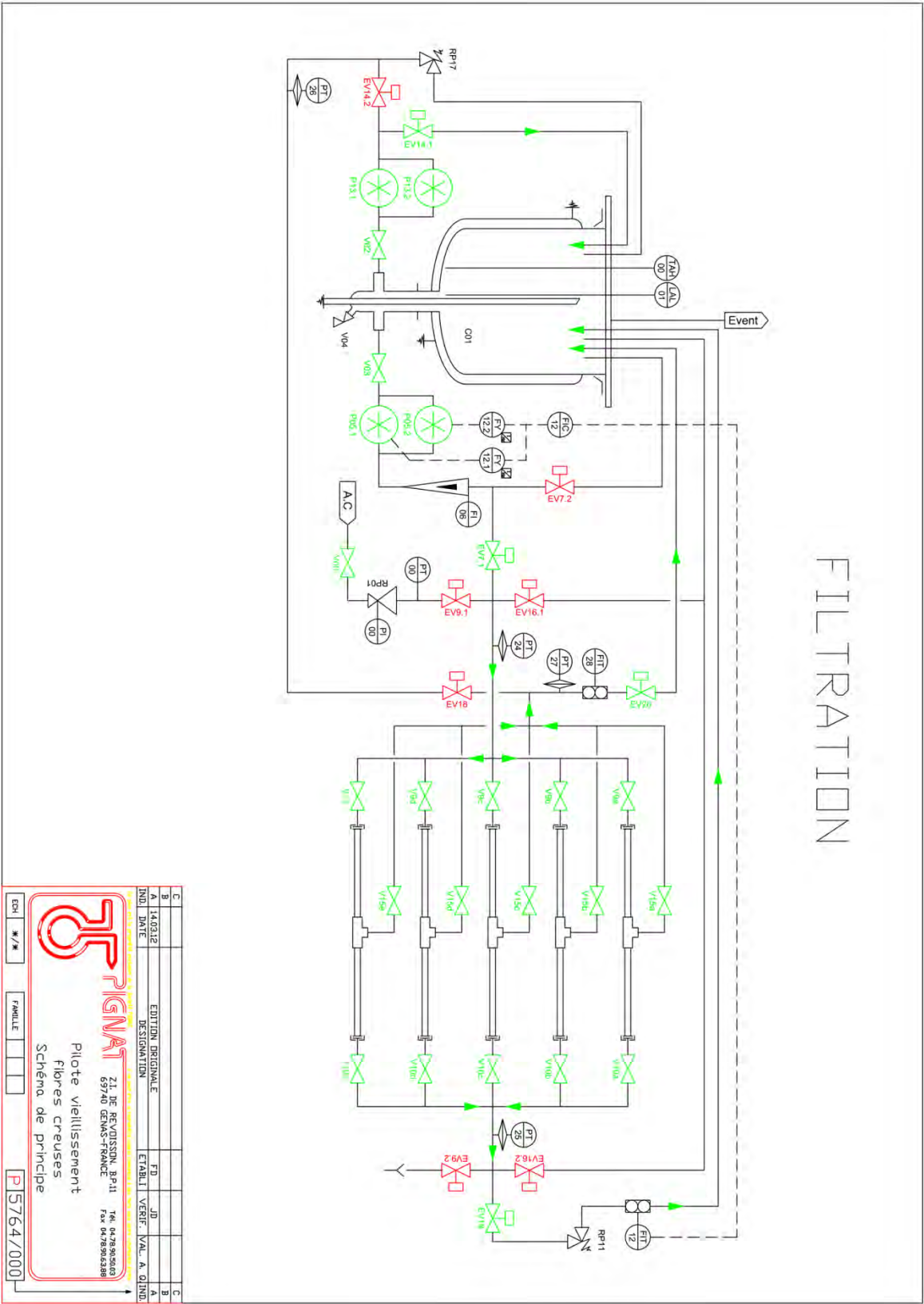
Hydranautics believes the information and data contained herein to be accurate and useful. The information and data are offered in good faith, but without guarantee, as conditions and methods of use of our products are beyond our control. Hydranautics assumes no liability for results obtained or damages incurred through the application of the presented information and data. It is the user's responsibility to determine the appropriateness of Hydranautics' products for the user's specific end uses.

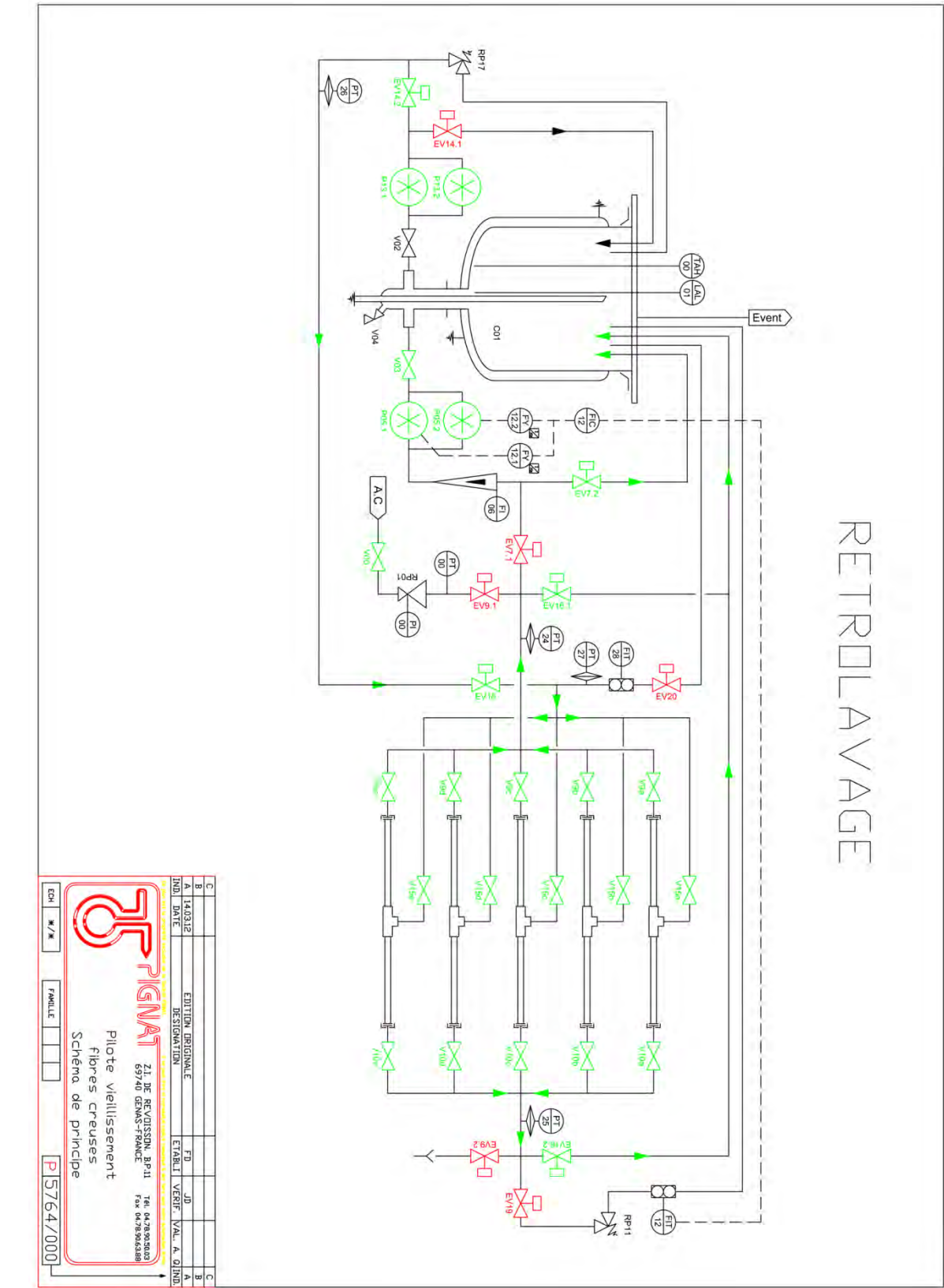
8/21/12



Hydranautics Corporate: 401 Jones Road, Oceanside, CA 92058
1-800-CPA-PURE Phone: 760-901-2500 Fax: 760-901-2578 info@hydranautics.com

Annexe 2





Communications Scientifiques

Articles publiés dans des revues à comités de lecture et actes de conférences

- B. Pellegrin, R. Prulho, A. Rivaton, S. Therias, J.-L. Gardette, E. Gaudichet-Maurin, C. Causserand, Hypochlorite Cleaning of Polyethersulfone / Polyvinylpyrrolidone Ultrafiltration Membranes: Impact on Performances, *Procedia Engineering* 44 (2012) pp. 472 – 475
- B. Pellegrin, E. Gaudichet-Maurin, C. Causserand, Mechano-chemical ageing of PES/PVP ultrafiltration membranes used in drinking water production, *Water Science & Technology: Water Supply* 13-2 (2013) pp. 541–551
- B. Pellegrin, R. Prulho, A. Rivaton, S. Therias, J.-L. Gardette, E. Gaudichet-Maurin, C. Causserand, Multi-scale analysis of hypochlorite induced PES/PVP ultrafiltration membranes degradation, *J. of Membrane Science*, 447 (2013), pp. 287 – 296

Communications Nationales et Internationales

- ICOM 2011 - Amsterdam (NL) – Poster
Multiscale analysis of ageing of polyethersulfone membranes in contact with bleach solution, R. Prulho, B. Pellegrin, A. Rivaton, S. Therias, J.-L. Gardette, C. Causserand
- IWA-MTC 2011 - Aachen (DE) – Poster
Ageing and Characterization of PES Ultrafiltration Membranes Exposed to Hypochlorite, B. Pellegrin, E. Gaudichet-Maurin, C. Causserand
- SFGP Meeting 2011 - Lille (FR) – Poster
Caractérisation de la Dégradation de Membranes d’Ultrafiltration en PES lors de Lavages au Chlore, B. Pellegrin, R. Prulho, A. Rivaton, E. Gaudichet-Maurin, C. Causserand
- IWA World Water Congress and Exhibition 2012 - Busan (KR) – Oral Presentation
Mechano-chemical ageing of PES/PVP ultrafiltration membranes used in drinking water production, B. Pellegrin, E. Gaudichet-Maurin, C. Causserand
- Euromembrane 2012 - London (UK) – Oral Presentation
Hypochlorite Cleaning of Polyethersulfone / Polyvinylpyrrolidone Ultrafiltration Membranes: Impact on Performances, B. Pellegrin, R. Prulho, A. Rivaton, S. Therias, J.-L. Gardette, E. Gaudichet-Maurin, C. Causserand

ANALYSE MULTI-ECHELLE DE LA DEGRADATION DE MEMBRANES D'ULTRAFILTRATION EN PES/PVP EN CONDITIONS D'USAGE

Ces travaux portent sur l'étude du vieillissement de membranes d'ultrafiltration en PES / PVP. Ils sont motivés par le constat industriel de l'endommagement des membranes au cours de leur utilisation. Il est démontré que l'hypochlorite de sodium utilisé lors des procédures de lavages sur site de production d'eau potable est le principal responsable du vieillissement des membranes. Cette dégradation chimique conduit à une oxydation radicalaire de la PVP (avec et sans rupture de chaînes), entraînant son élimination partielle de la structure de la membrane. Ce phénomène provoque une augmentation de la perméabilité à l'eau pure, une diminution de la sélectivité et une altération des propriétés mécaniques de la membrane. Une relation directe entre l'évolution de l'allongement à la rupture (déterminé par essais de traction) et la quantité de PVP contenue dans les 40 premiers microns en dessous de la surface de la membrane est notamment établie. Nous mettons également en évidence la relative stabilité de la PES. L'exposition de la PES à l'hypochlorite provoque la formation de phénols ortho-substitués (sans rupture de chaînes), uniquement en présence de PVP. En plus de l'altération de la sélectivité et des propriétés mécaniques, d'un point de vue applicatif, ces modifications chimiques donnent lieu à une augmentation de la sensibilité au colmatage. Les résultats de cette étude de vieillissement accéléré en laboratoire sont supportés par l'analyse de membranes issues de modules ayant opéré durant plusieurs années sur site de production d'eau potable. En effet, les marqueurs macroscopiques et moléculaires de la dégradation présentent, dans les deux cas, les mêmes évolutions. Cependant, l'accent est mis sur l'invalidité du concept de dose, très largement utilisé pour quantifier l'avancement de la dégradation. En effet, nous démontrons que, dans la gamme de concentrations et de temps que nous avons étudié, il existe un effet prépondérant de la concentration par rapport au temps.

Mots-clés : *Dégradation, Hypochlorite, PES, PVP, Membrane, Ultrafiltration*

MULTI-SCALE ANALYSIS OF HYPOCHLORITE INDUCED PES/PVP ULTRAFILTRATION MEMBRANES DEGRADATION

Motivated by drinking water production plants reporting membrane failure issues, this study investigates the ageing of a commercially available PES / PVP UF hollow fiber. Proof is given that membrane degradation is mainly induced by sodium hypochlorite exposure. The effects on the PES chemical structure are limited, very low extend of chain scission occurs and the formation of an ortho-substituted phenol is observed as the main modification. Experiments show that the presence of PVP and/or PVP degradation products is a required condition for the PES oxidation to occur. On the other hand, PVP appears to be very sensitive to hypochlorite exposure. PVP radical oxidation mechanisms are identified presenting a maximal reaction rate for neutral to slightly basic pH and leading to the partial removal of the PVP degradation products from the membrane structure. Correlation of macroscopic and molecular characterizations demonstrates that PVP degradation is responsible for the membrane integrity loss (impairing selectivity and mechanical performance), while hypochlorite exposure also induces enhanced membrane / solutes interactions, leading to an accentuated fouling. The representativeness of static continuous hypochlorite exposure regarding the actual on-site membrane ageing is confirmed by the analysis of membranes extracted from an industrially operated module. Nevertheless, the hypochlorite dose parameter, widely used in the literature, is demonstrated to be inappropriate to describe the degradation rate: the hypochlorite concentration impact is shown to be dominating the exposure time impact on the degradation rate.

Keywords: *Ageing, Hypochlorite Cleaning, PES, PVP, Ultrafiltration Membrane*